

Základy termodynamiky

Stabilita a dynamika přírodních
systémů

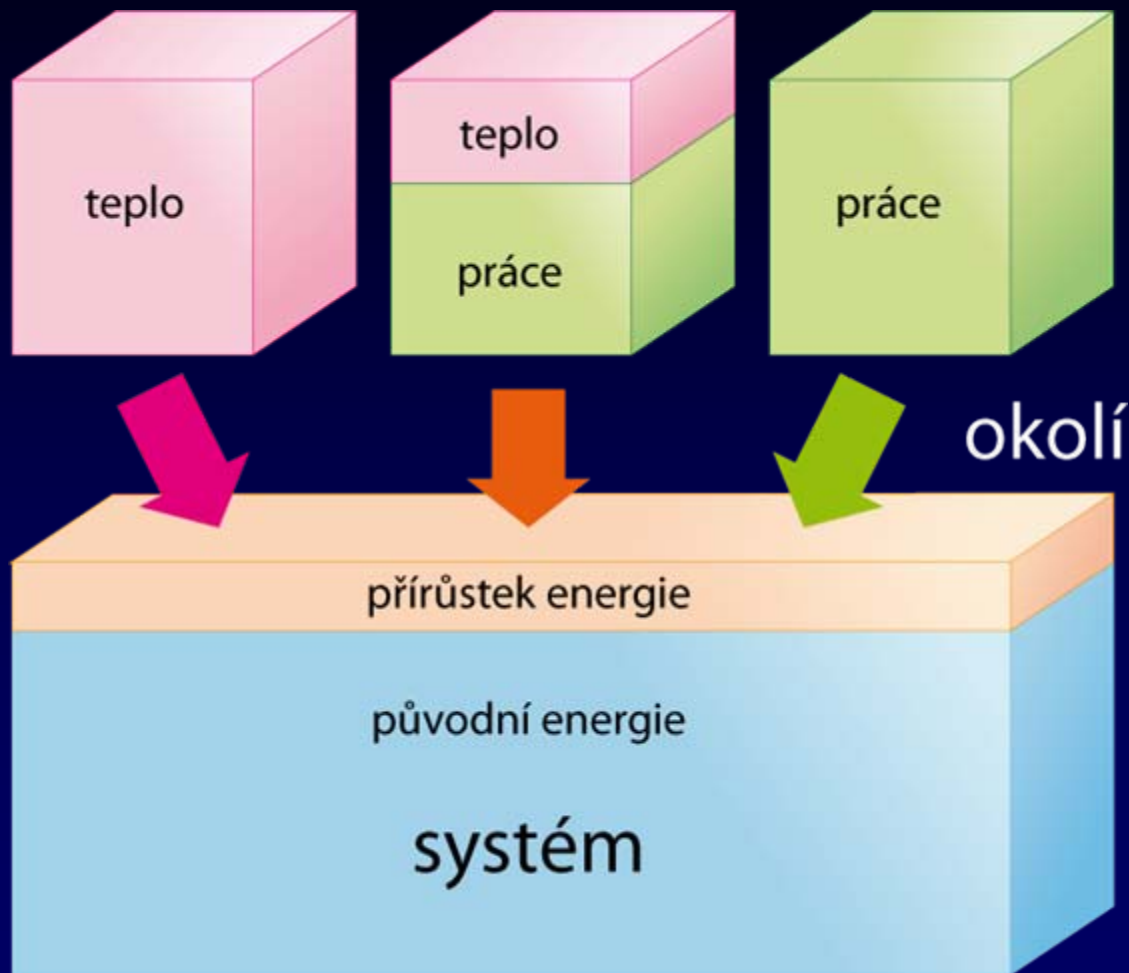
Principy

- Celá termodynamika vychází ze dvou empiricky zjištěných principů, které není možné odvodit ze žádných „základnějších“ vztahů nebo zákonů. Není zřejmé, proč tomu tak je, proč „Příroda“ tyto principy dodržuje.
- Tyto dva principy, označované jako zákony, jsou formulovány následovně:
 - energie systému zůstává konstantní pokud není změněna prací nebo přenosem tepla (princip „konzervace“ nebo „zachování“ energie)
 - celková neuspořádanost v průběhu procesů roste

Základní pojmy

- Práce je vykonávána nějakým procesem v případě, kdy může být v principu tento proces použit pro změnu výšky závaží.
- Energie systému je jeho potenciální schopnost konat práci.
- Energie systému může být změněna nejen prací. Pokud se změní energie systému tokem tepla mezi systémem a jeho okolím v důsledku rozdílu jejich teplot, pak byla energie přenesena v podobě tepla.

První zákon



Je jedno, v jaké podobě systém přijme energii, zda jako teplo, nebo jako práci, nebo jako jejich libovolnou kombinaci. Přírůstek energie je vždy roven jejich součtu. Zpětně už není možné identifikovat, v jaké podobě energie do systému doputovala.

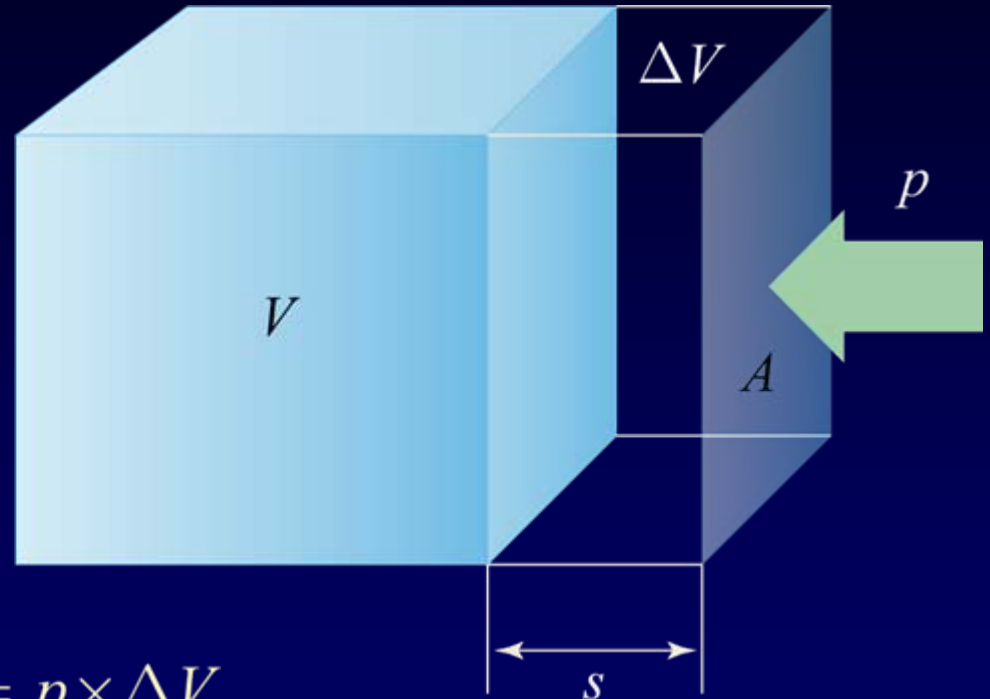
Vnitřní energie

e4

$$dU = dq + dw$$

$$dU = dq - p dV$$

Objemová práce



e8

e5

$$w = F \times s = p \times A \times s = p \times \Delta V$$

$$F = p \times A$$

$$\Delta V = A \times s$$

Entalpie

$$dU = dq + dw$$

$$dU = dq - p dV$$

Entalpie

$$H = U + pV$$

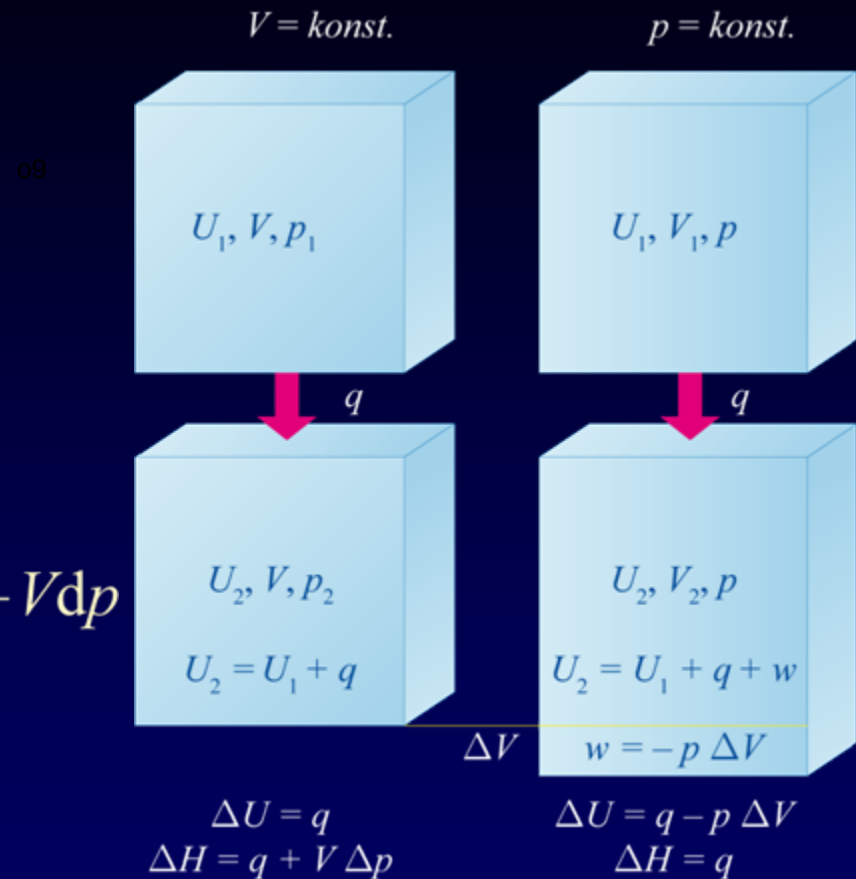
$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = dU + pdV \quad (p = konst.)$$

Dosazením za vnitřní energii

$$dH = dU + pdV = (dq - pdV) + pdV = dq \quad (p = konst.)$$

$$dH = dq_p$$



Tepelné kapacity

Za konstantního tlaku

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

$$dq_p = c_p dT$$

$$dH = dq_p$$

$$dH = c_p dT$$

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

pro konstantní tepelnou kapacitu

$$\Delta H = H_2 - H_1 = c_p \int_{T_1}^{T_2} dT = c_p (T_2 - T_1)$$

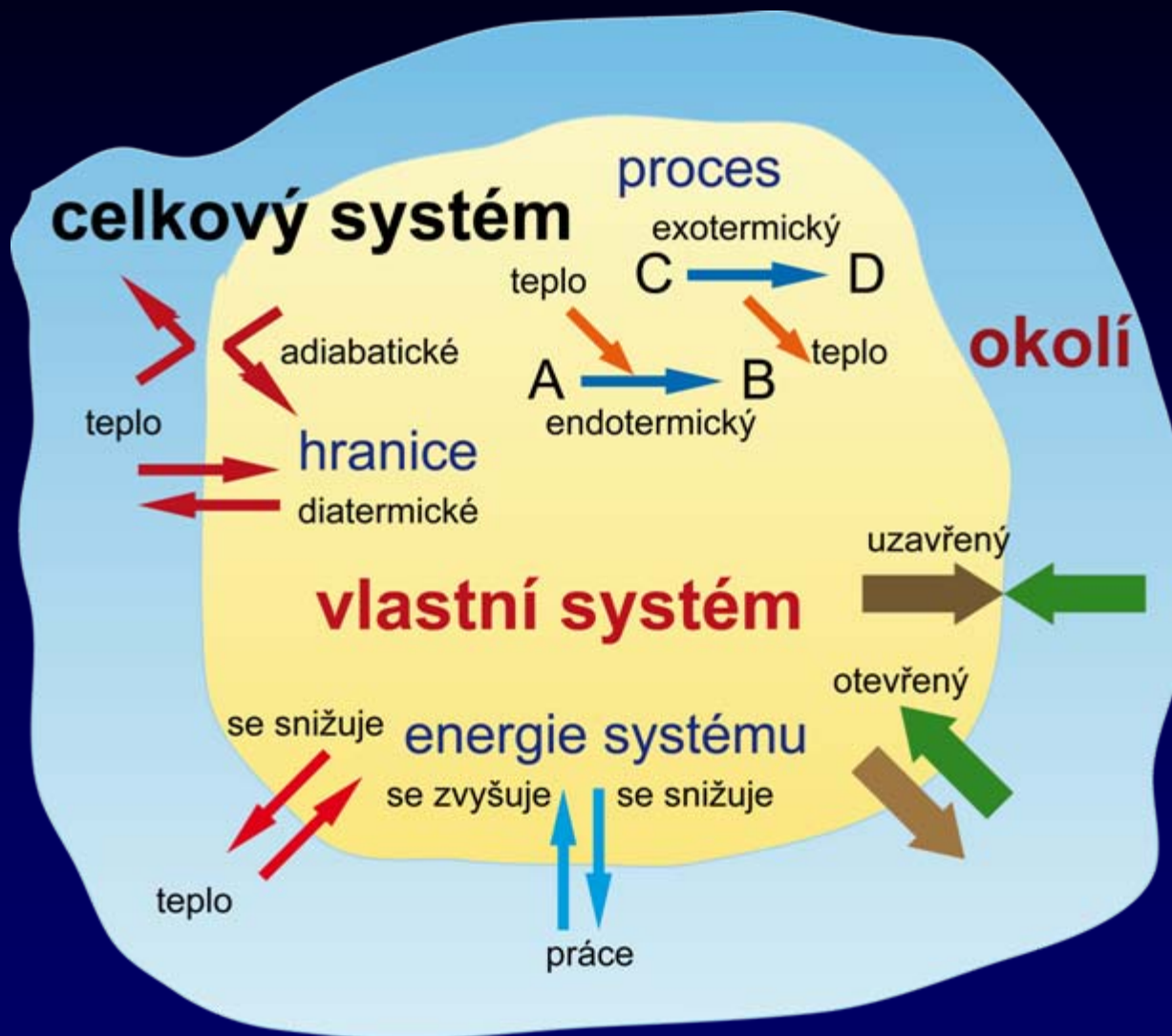
$$H_2 = H_1 + c_p (T_2 - T_1)$$

Tepelné kapacity

látka	M (g)	c_p (J/mol K)	c_p (J/g K)
stříbro	107,87	25,40	0,24
zlato	196,97	25,32	0,13
měď	55,85	24,45	0,44
diamant	12,01	6,13	0,51
grafit	12,01	8,53	0,71
pyrhotin	81,04	50,50	0,62
pyrit	119,97	62,17	0,52
galenit	239,26	49,50	0,21
sfalerit	97,44	45,76	0,47
kalcit	100,09	83,47	0,83
voda	18,01	75,19	4,17
led	18,01	37,832	2,10

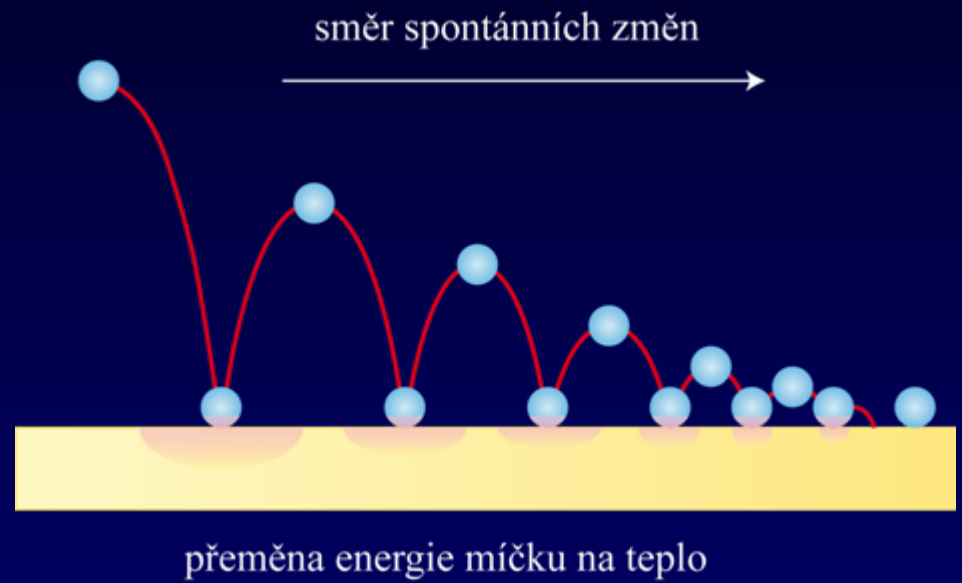
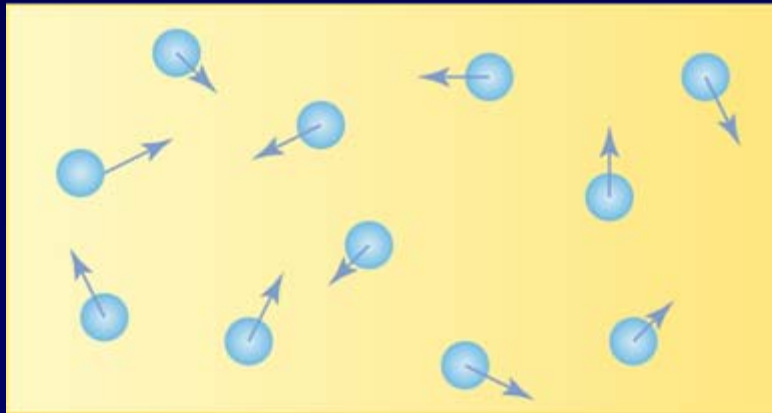
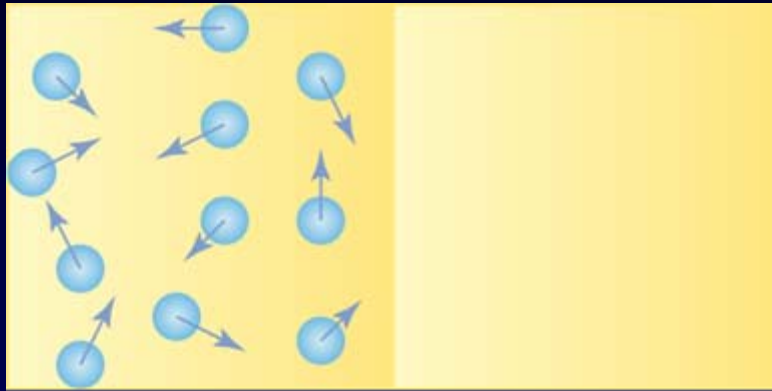
látka	M (g)	c_p (J/mol K)	c_p (J/g K)
korund	101,96	79,01	0,77
hematit	159,96	103,85	0,65
magnetit	231,54	150,79	0,65
křemen	60,08	44,59	0,74
forsterit	140,70	117,90	0,84
diopsid	216,55	166,52	0,77
enstatit	100,39	82,09	0,82
anortit	278,21	211,40	0,76
albit	262,22	205,10	0,78
muskovit	398,31	326,10	0,82
oc. voda			3,93
granit			0,82

System a jeho okolí



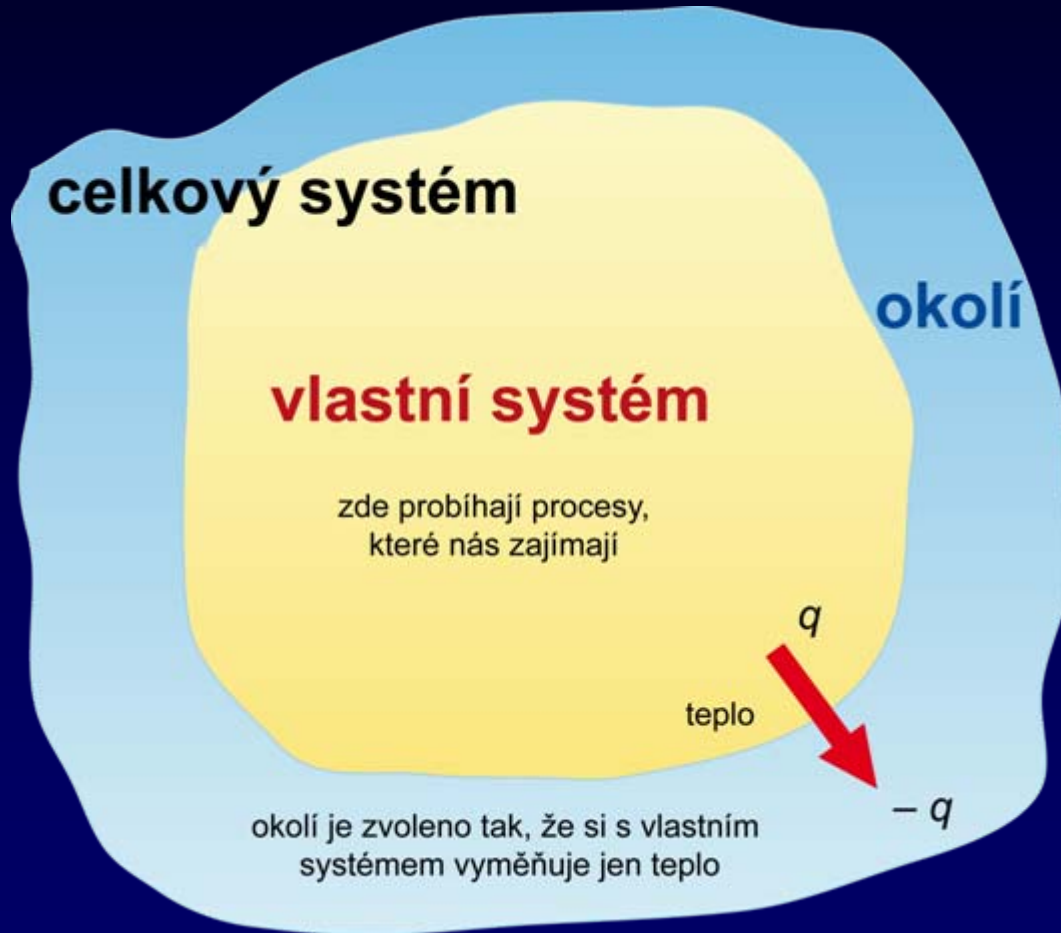
Ilustrace některých pojmů souvisejících s procesy v systémech.

Druhý zákon



Entropie

System a jeho okolí



$$\Delta S_{\text{celk}} > 0$$

$$dS_{\text{okolí}} \propto dq_{\text{okolí}}$$

$$dS_{\text{okolí}} \propto \frac{1}{T_{\text{okolí}}}$$

$$dS_{\text{okolí}} = \frac{dq_{\text{okolí}}}{T_{\text{okolí}}}$$

$$\Delta S_{\text{okolí}} = \frac{q_{\text{okolí}}}{T_{\text{okolí}}}$$

Celková změna entropie

Proces

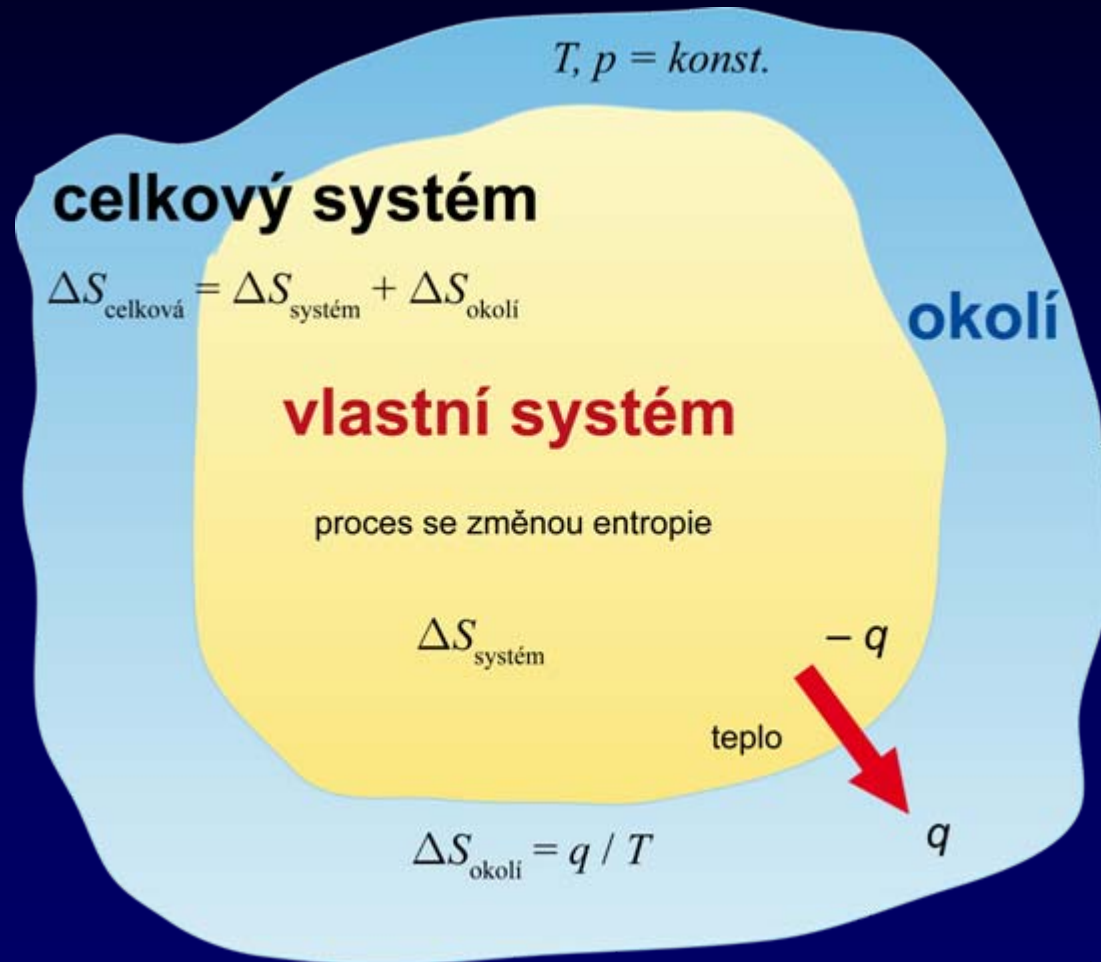
$$dS_{\text{celková}} > 0$$

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}}$$

$$dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}} > 0$$

Rovnováha

$$dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}} = 0$$



Třetí zákon

$$dS \rightarrow 0 \quad \text{pro} \quad T \rightarrow 0$$

Shrnutí

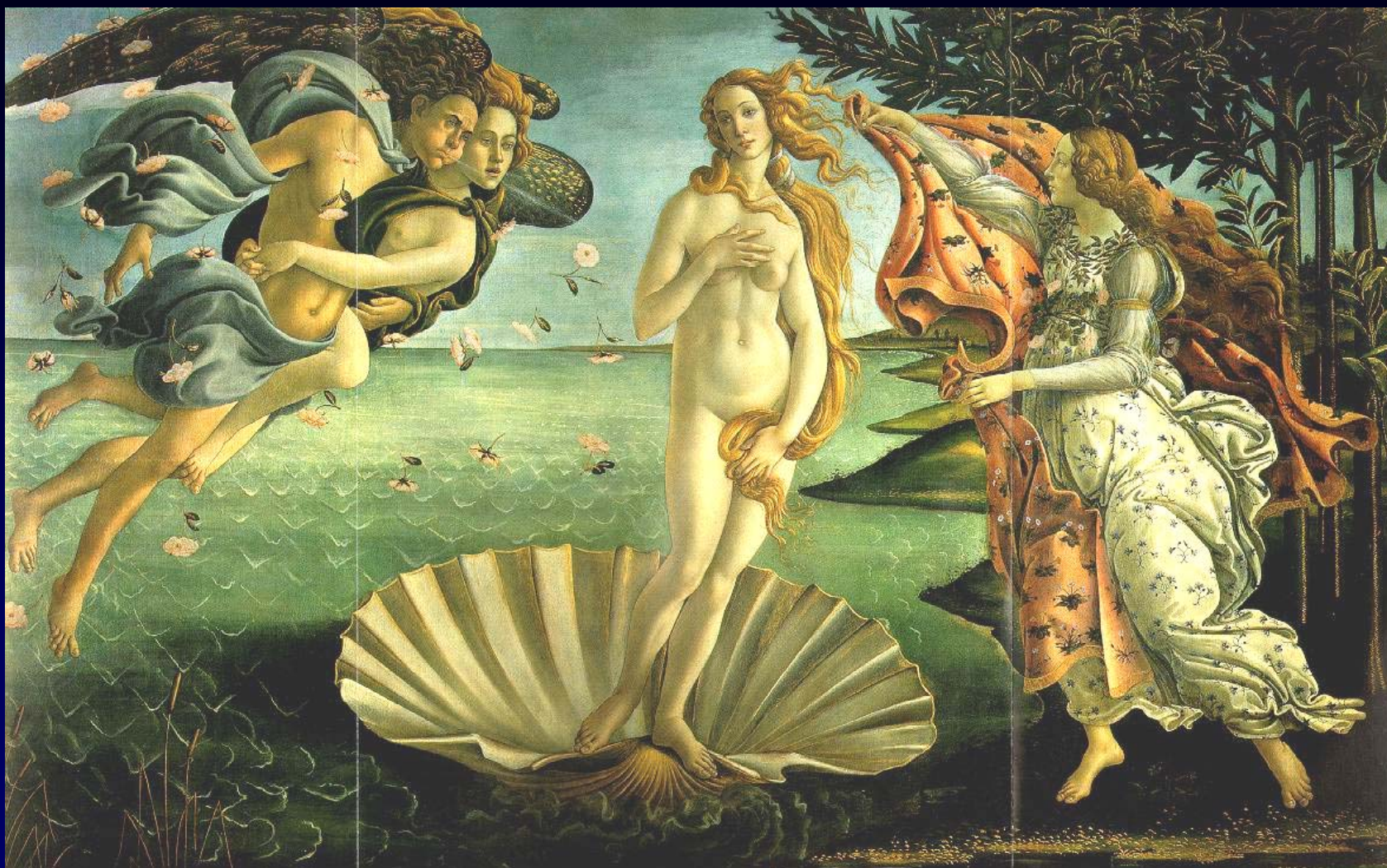
Laws of Thermodynamics

1. You never get something for nothing.
2. You never get more than you pay for, and you usually get less.
3. Perfection is unattainable.

Zákony termodynamiky

1. Nikdy nedostaneš nic zadarmo.
2. Nikdy nedostaneš víc, než za kolik jsi zaplatil a obvykle dostaneš méně.
3. Dokonalost je nedosažitelná.

Vznik uspořádaných stavů



o14

Dokonale uspořádaný a nádherný hmotný objekt (uprostřed) může v přírodě vznikat z nepořádku a chaosu (vlevo a vpravo). To rozpoznal už Sandro Botticelli ve svém obraze Zrození Venuše.

Sandro Botticelli (Alessandro di Moriano Filipepi, 1444/5-1510), Zrození Venuše (kolem roku 1485), tempera na plátně, rozměry 172,5x278,5 cm, uloženo v Galleria degli Uffizi, Florencie, Itálie.

Gibbsova funkce

$$dq_{p,\text{systém}} = dH_{\text{systém}}$$

$$dq_{p,\text{okolí}} = -dq_{p,\text{systém}} = -dH_{\text{systém}}$$

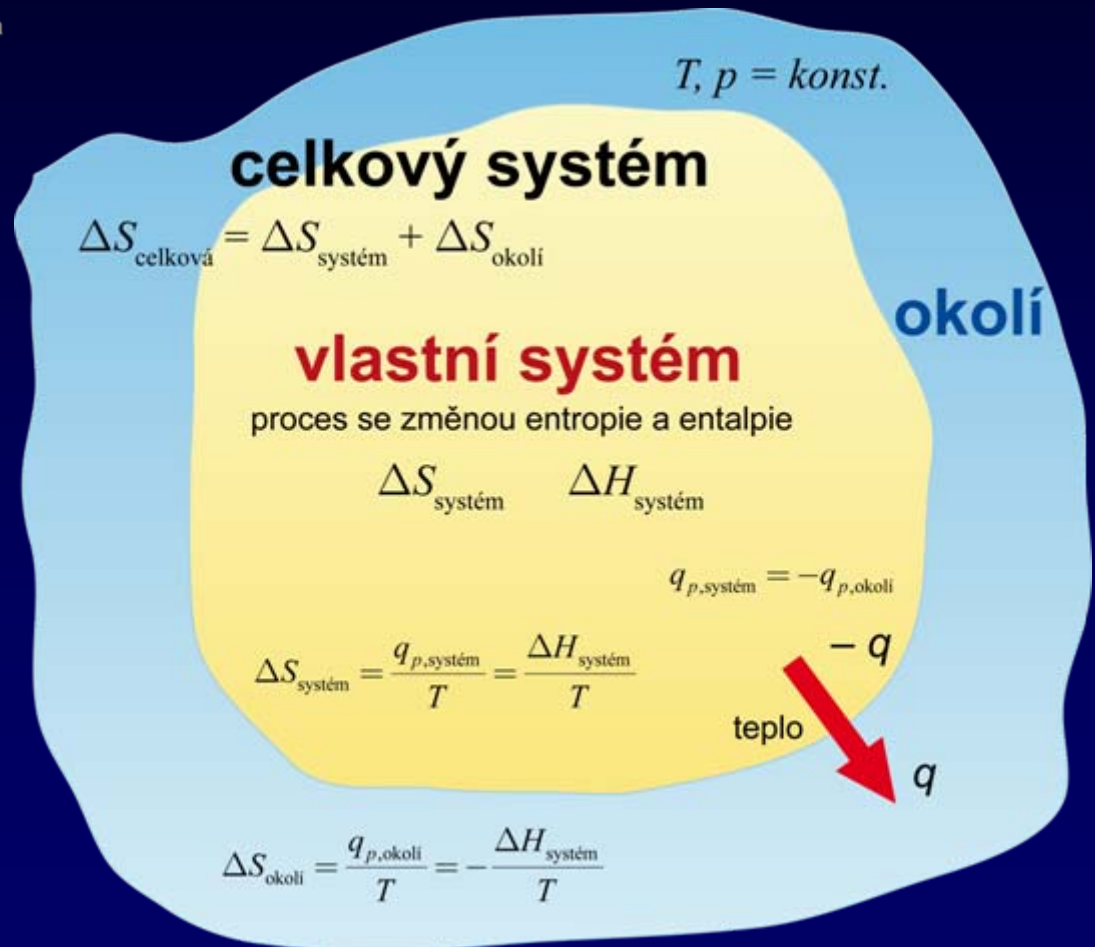
$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}}$$

$$dS_{\text{okolí}} = \frac{dq_{p,\text{okolí}}}{T}$$

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} + \frac{dq_{p,\text{okolí}}}{T}$$

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} - \frac{dH_{\text{systém}}}{T}$$

změna entropie systému a okolí vyjádřena pomocí termodynamických veličin, vztahujících se k systému



Gibbsova funkce

$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} - \frac{dH_{\text{systém}}}{T}$$

$$TdS_{\text{celková}} = TdS_{\text{systém}} - dH_{\text{systém}}$$

$$-TdS_{\text{celková}} = dH_{\text{systém}} - TdS_{\text{systém}}$$

$$dG_{\text{systém}} = -TdS_{\text{celková}}$$

$$dG = dH - TdS$$

$$dS_{\text{celková}} = -\frac{dG_{\text{systém}}}{T}$$

Přirozený proces

$$dS_{\text{celková}} > 0$$

$$dG < 0$$

Termodynamická rovnováha

$$dG = 0$$

Gibbsova funkce

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \quad (p = \textit{konst.})$$

$$dG = dH - TdS \quad (T = \textit{konst.})$$

e27

e27a

e26

e28

Gibbsova funkce

e29

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = dq + dw$$

$$dU = dq - pdV$$

$$dq = TdS$$

$$dU = TdS - pdV$$

Gibbsova funkce

e30

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = TdS + Vdp - TdS - SdT$$

$$dG = Vdp - SdT$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT$$

e31

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

e32

Závislost Gibbsovy funkce na teplotě

e33

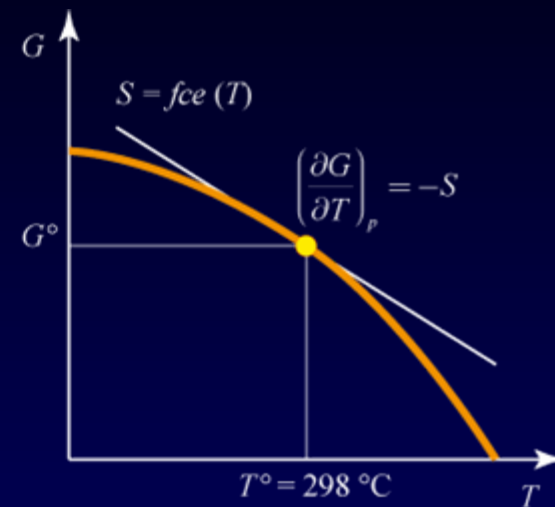
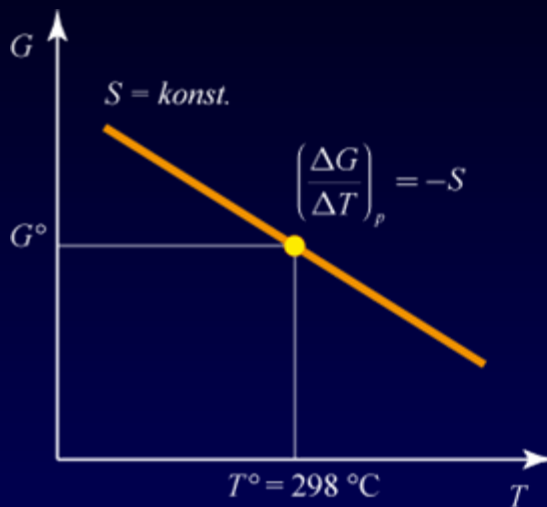
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$dG = SdT$$

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{T_1}^{T_2} SdT$$

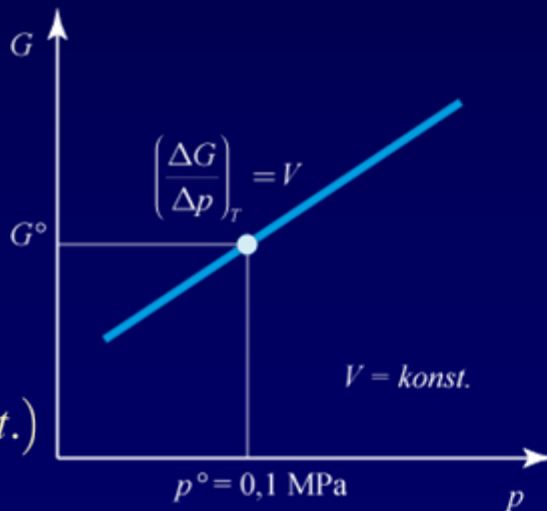
$$G_2 - G_1 = S(T_2 - T_1)$$

$$G_2 = G_1 - S(T_2 - T_1)$$



e34

$$\Delta G_{T_2}^{\beta-\alpha} = \Delta G_{T_1}^{\beta-\alpha} - \Delta S^{\beta-\alpha} (T_2 - T_1)$$

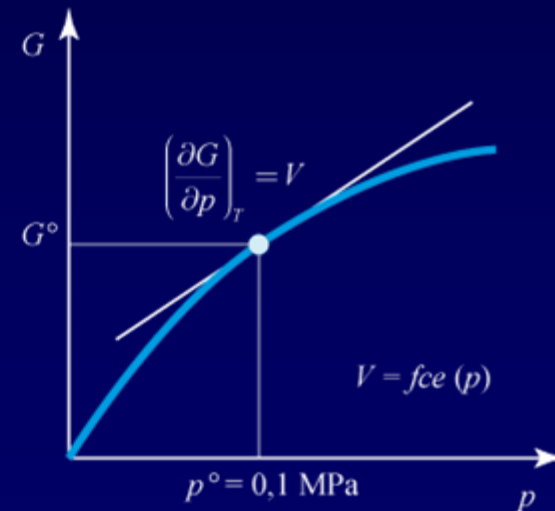


e35

$$\int_{G_1}^{G_2} dG = \int_{T_1}^{T_2} SdT$$

$$G_2 - G_1 = -S(T_2 - T_1) \quad (S = \text{konst.})$$

$$G_2 = G_1 - S(T_2 - T_1)$$



Závislost Gibbsovy funkce na složení

obecná závislost G na podmínkách

e46

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} dn$$

chemický potenciál

e47

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$$

chemický potenciál pro látku A

e48

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G_A}{\partial n_A} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial n_A \bar{G}_A}{\partial n_A} \right)_{T,p} = \bar{G}_A$$

závislost G na p , T a složení

e49

$$dG_A = V_A dp - S_A dT + \mu_A dn_A$$

Závislost chemického potenciálu na složení

Plynné roztoky

e67

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln X_A$$

e68

$$G_{\text{čisté}} = n_A \mu_A^\circ + n_B \mu_B^\circ$$

e69

$$G_{\text{smíš}} = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln X_A) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln X_B)$$

e70a

$$\Delta G_{\text{mís}} = G_{\text{smíš}} - G_{\text{čisté}} = n_A RT \ln X_A + n_B RT \ln X_B$$

e70b

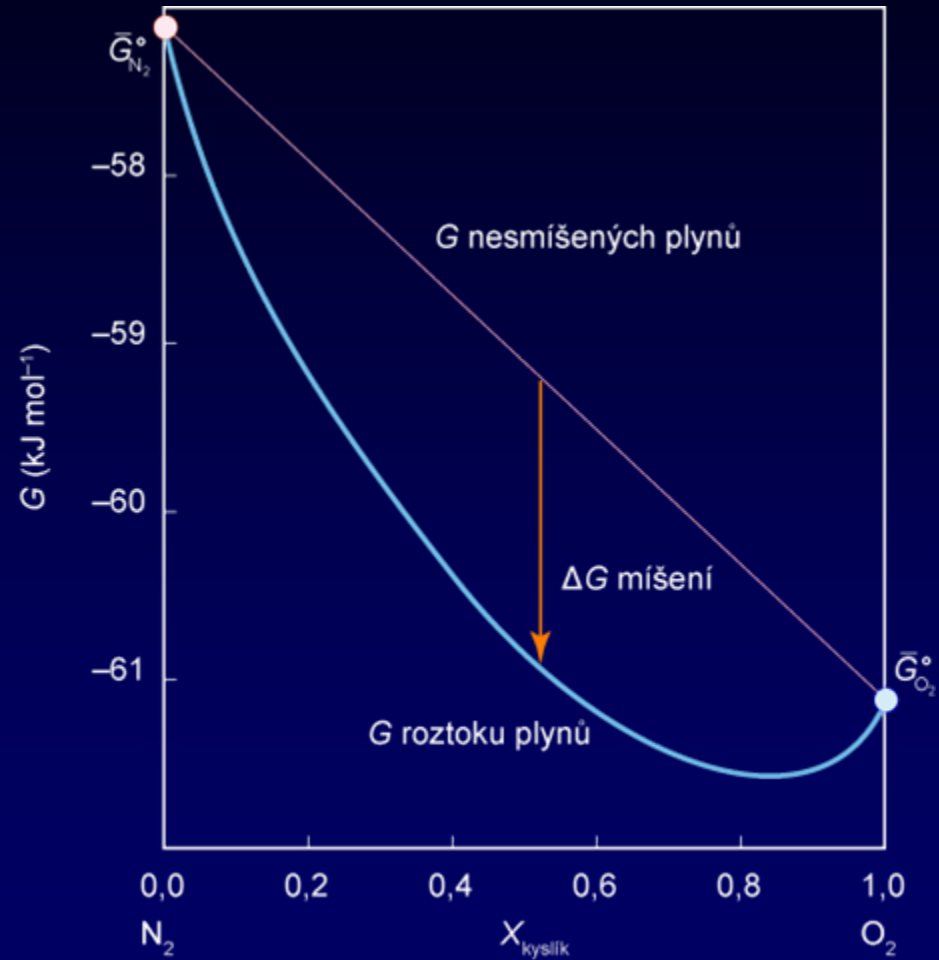
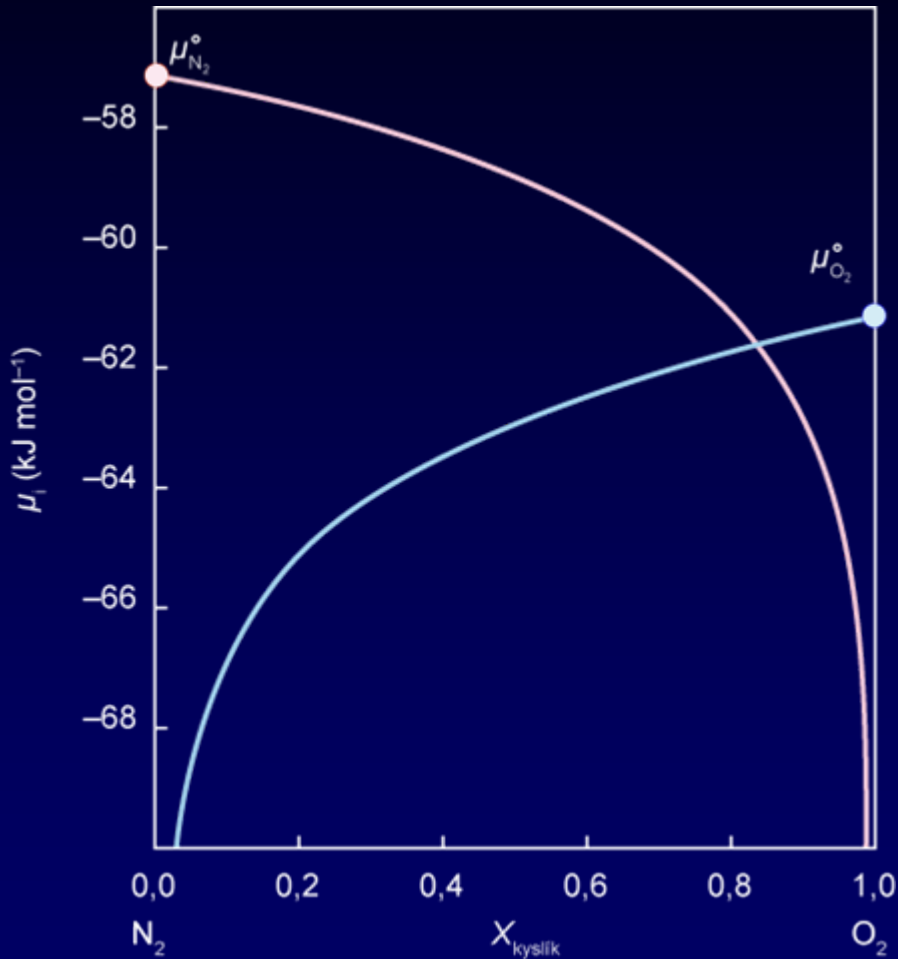
$$\Delta G_{\text{mís}} = nRT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad 0 < X_A, X_B < 1; \ln X_A, \ln X_B < 0$$

e71 výraz $X_A \ln X_A + X_B \ln X_B$ je vždy záporný, míšením plynů vždy roste celková entropie

Plynné roztoky

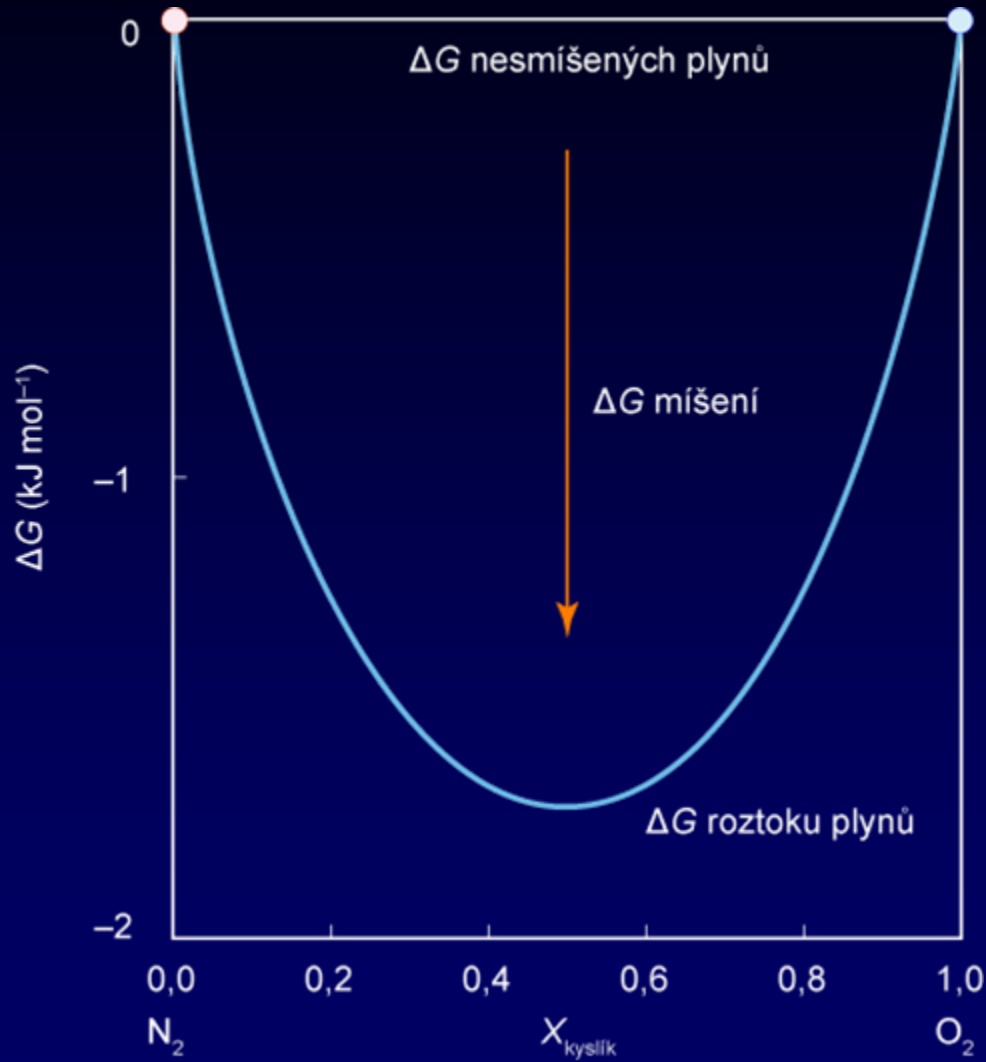
o19a

o19b



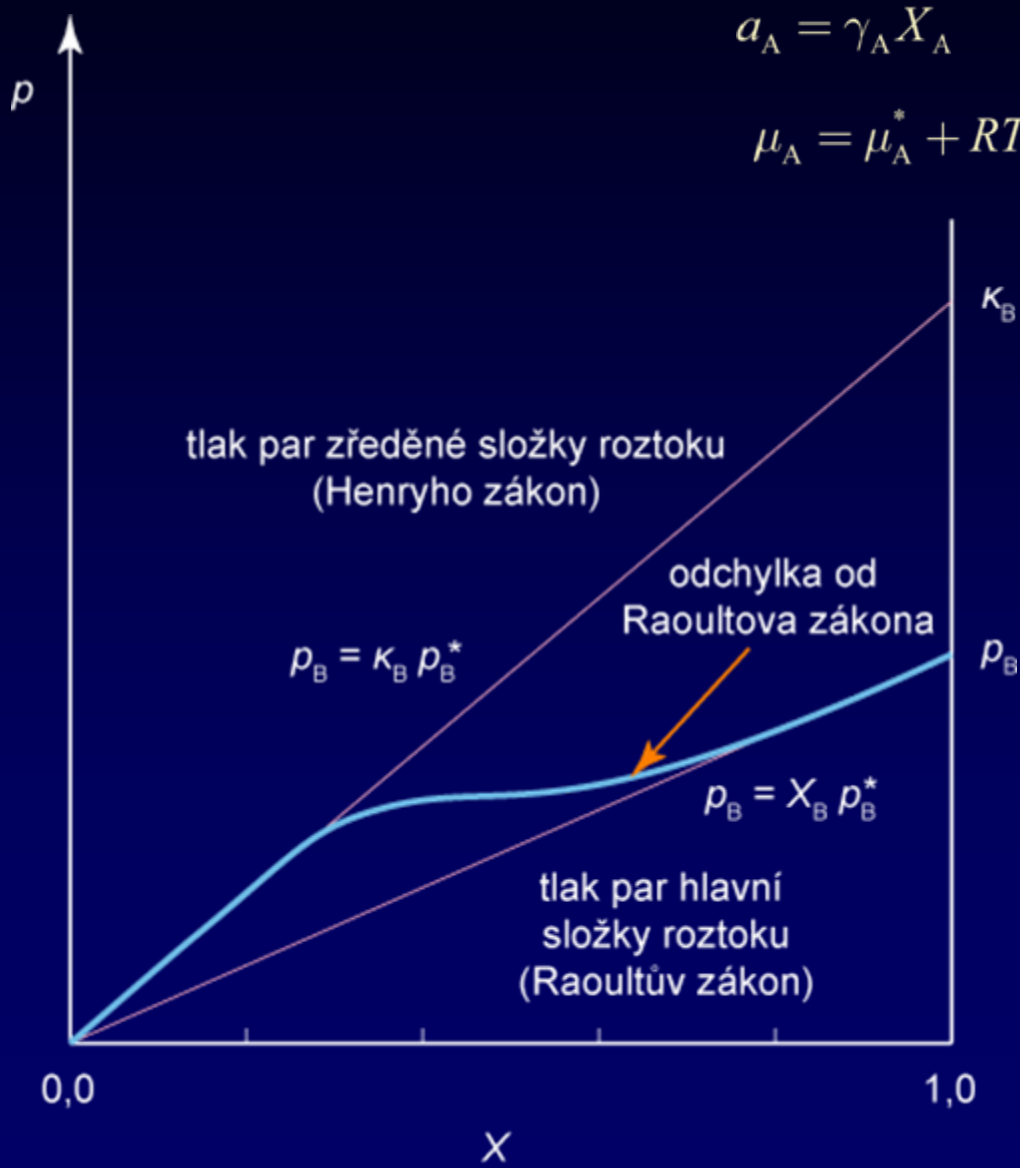
Vznikem roztoku dojde vždy ke snížení chem. potenciálu jednotlivých plynů a tím i ke snížení hodnoty Gibbsovy funkce směsi plynů (dojde k růstu celkové entropie).

Plynné roztoky



Vznikem roztoku dojde vždy ke snížení chem. potenciálu jednotlivých plynů a tím i ke snížení hodnoty Gibbsovy funkce směsi plynů (dojde k růstu celkové entropie).

Reálné kapalné roztoky



$$a_A = \gamma_A X_A$$

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \gamma_A X_A = \mu_A^* + RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A$$

$$a_A \rightarrow X_A \text{ a } \gamma_A \rightarrow 1 \text{ pro } X_A \rightarrow 1$$

e10

e104

e105

Souhrn

- První zákon říká, jaké procesy v přírodě probíhají:
Probíhají je takové procesy, při kterých se zachovává energie.
- Druhý zákon říká, kterým směrem procesy probíhají:
Procesy probíhají směrem, ve kterém celková entropie roste.

Entropie je definována vztahem

$$S = \frac{q}{T}$$

Měřítkem celkové změny entropie je Gibbsova funkce

$$G = H - TS$$

Pro vztah mezi změnou Gibbsovy funkce a celkovou entropií platí

$$dS_{\text{celk}} = -\frac{dG}{T}$$

Souhrn

Hodnota Gibbsovy funkce závisí na teplotě, tlaku a složení

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

přičemž chemický potenciál μ látky A závisí na složení

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln X_A$$

kde μ° je roven hodnotě Gibbsovy funkce jednoho molu čisté látky.

V reálných systémech, jejichž chování se liší od ideálního, je nahrazena koncentrace aktivitou a odchylky od ideality jsou soustředěny do aktivitního koeficientu:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A = \mu_A^\circ + RT \ln \gamma_A X_A = \mu_A^\circ + RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A$$

Stabilita a procesy

Stabilita

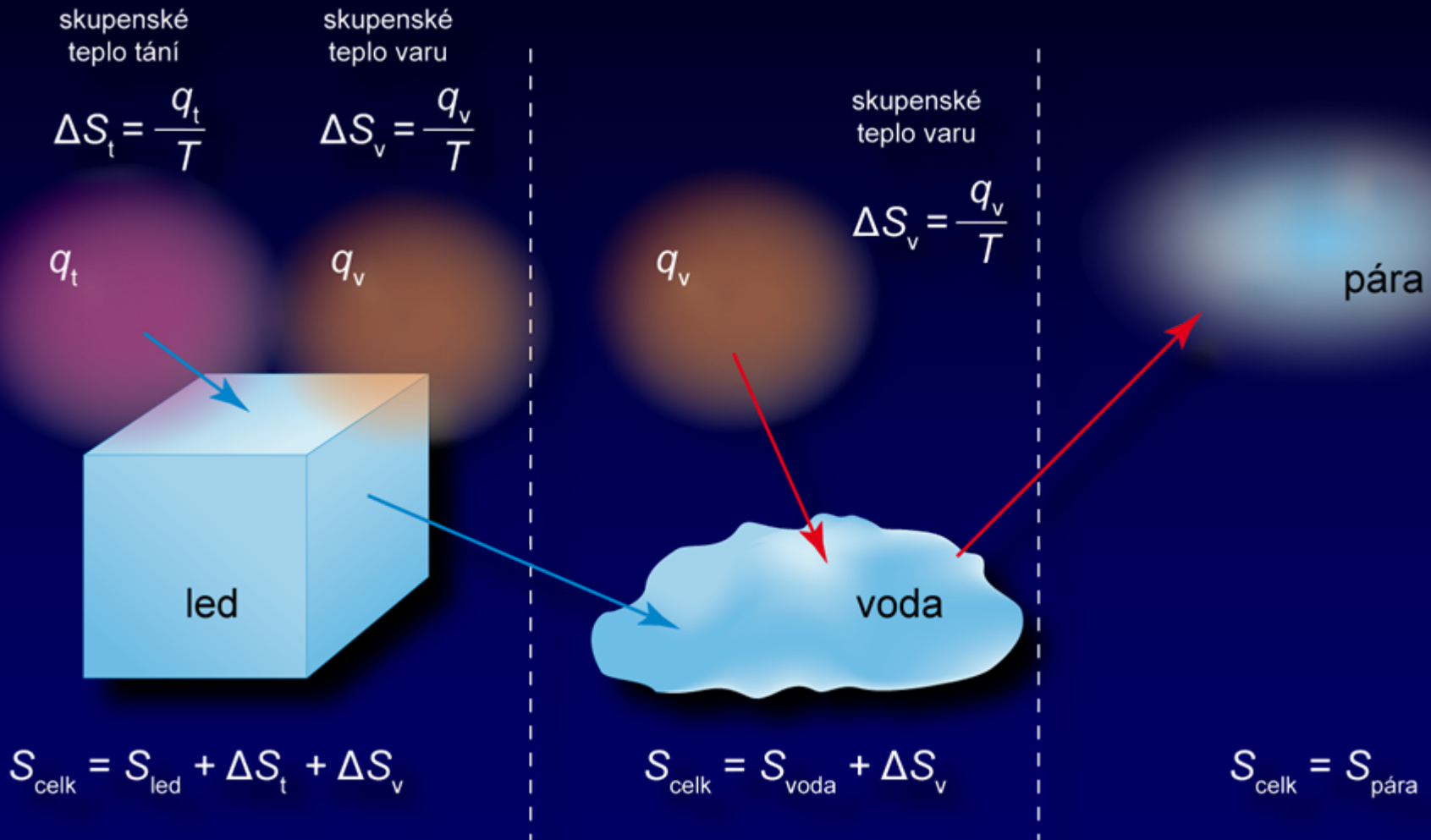
- za daných podmínek se systém snaží dosáhnout maximální celkové entropie, tedy minimální hodnoty Gibbsovy funkce
- za rovnováhy jsou hodnoty molárních Gibbsových funkcí tedy chemických potenciálů jednotlivých složek v celém systému stejné bez ohledu na to, v jakých fázích se vyskytují

Pokud za daných podmínek (T , p a složení) existuje stav s nižší hodnotou Gibbsovy funkce, snaží se Příroda systém do tohoto stavu převést, protože tím zvýší celkovou entropii. Systém bude za daných podmínek nestabilní.

Pokud dosáhl systém za daných podmínek stavu s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce (nejvyšší celkovou entropií), vedla by změna stavu systému ke zvýšení hodnoty Gibbsovy funkce a tedy ke snížení celkové entropie. Takové změny Příroda nepřipouští. Systém bude za daných podmínek stabilní.

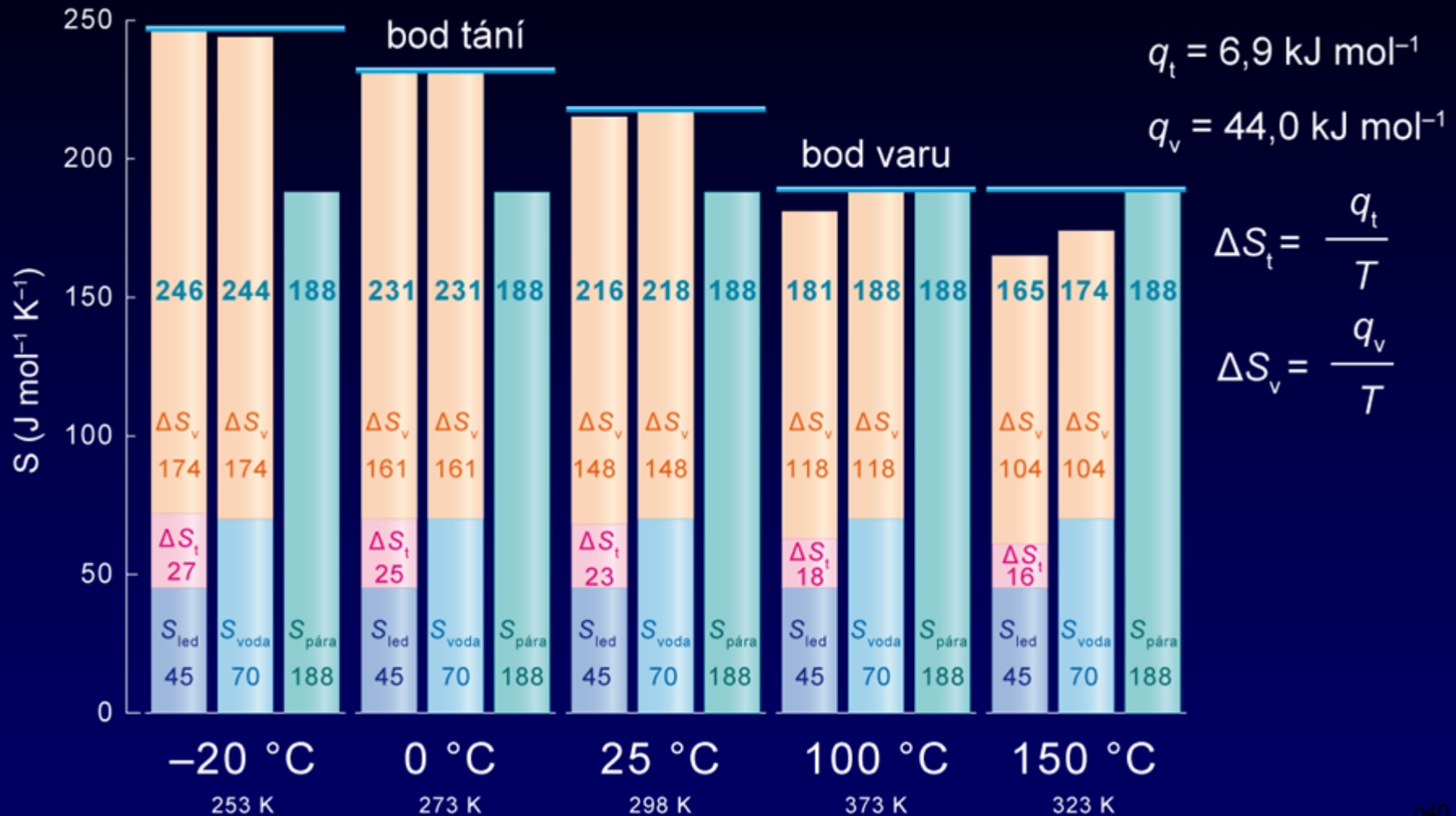
Porovnání celkových entropií

Principiální uchopení



Složky entropií systému s H₂O v různých stavech.

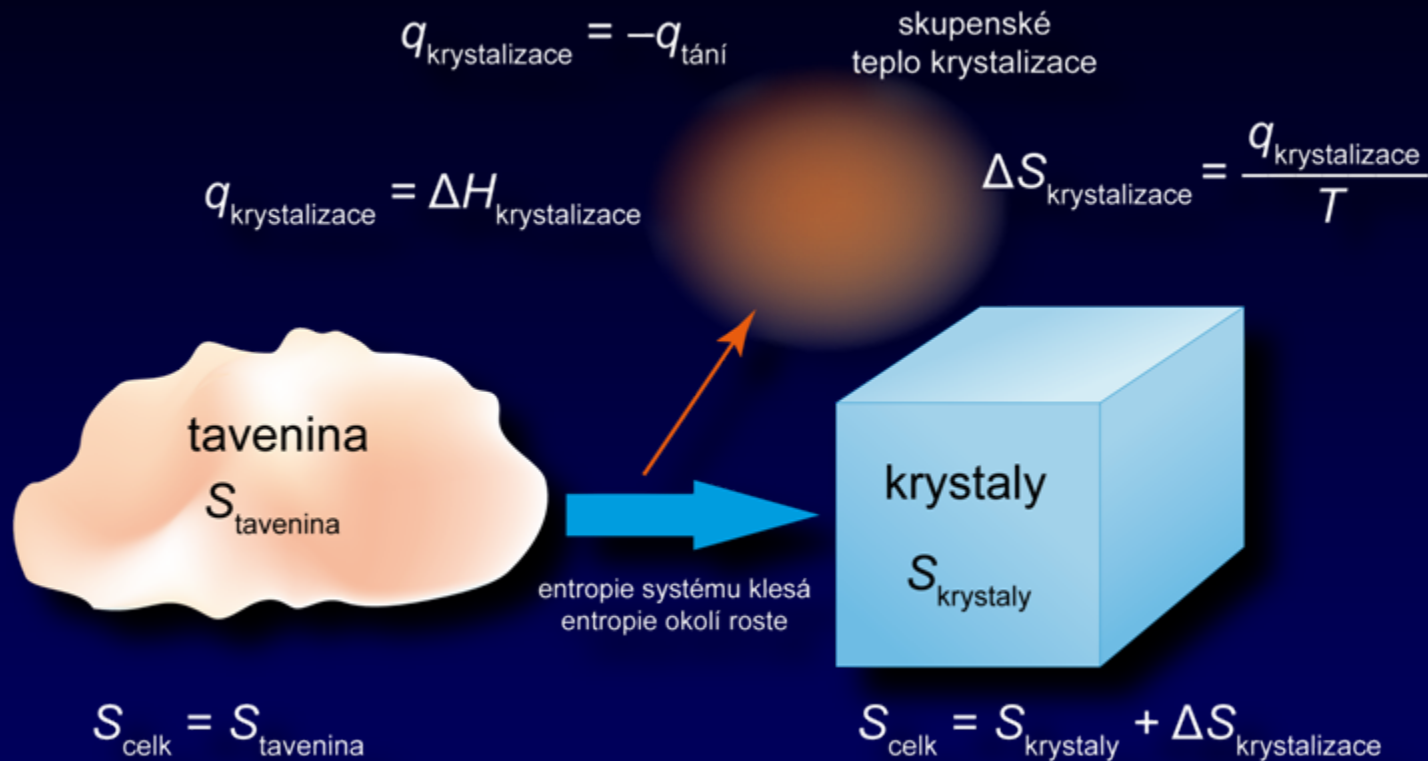
Celkové entropie systému s H₂O



Porovnání celkových entropií systému s H₂O v různých stavech při různých teplotách.

Pro ilustraci byla zanedbána teplotní závislost entropií ledu, vody, páry a skupenských tepel tání a varu na teplotě. Tyto změny entropií v závislosti na teplotě by mírně modifikovaly jednotlivé hodnoty, základní vztahy mezi celkovými entropiemi systému v jednotlivých stavech by však zůstaly stejné.

Porovnání entropie systému při krystalizaci



o41

Za daných podmínek teploty a tlaku bude stabilnější vždy stav systému s vyšší celkovou entropií. Protože jsou krystaly vždy uspořádanější fází, než taveniny, mohlo by se na první pohled zdát, že z termodynamického hlediska by měla být stabilnější tavenina, která má vyšší entropii. Krystalizace je však spojena s uvolněním tepla, které způsobí v okolí změnu entropie. Za vysokých teplot nestačí toto zvýšení entropie v okolí pokrýt pokles entropie spojený s krystalizací dané látky a látka je stabilní jako tavenina. Za nízkých teplot je naopak přírůstek entropie v důsledku uvolněného tepla v okolí tak velký, že kompenzuje i pokles entropie vlastní látky a látka se vyskytuje v krystalickém stavu. Celkové množství energie systému (energie vlastních krystalů a okolí) zůstává za libovolného stavu konstantní.

Důležité pojmy

Fáze a skupenství

- **Fáze:** fyzikálně a chemicky relativně homogenní část systému, která je oddělena od jiných fází ostrým rozhraním (v principu je mechanicky separovatelná)
- **Skupenství:** plynné, kapalné, pevné
- **Složky:** nejmenší počet skutečných nebo virtuálních chemických látek, s jejichž pomocí dokážeme popsat složení všech fází systému

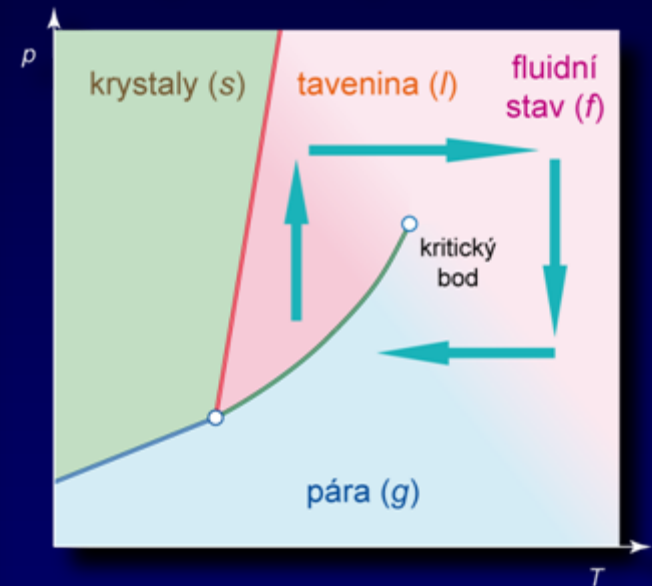
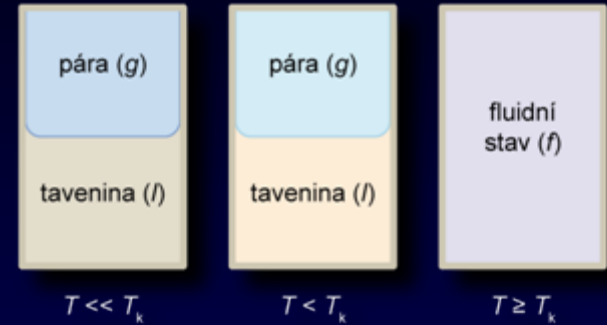
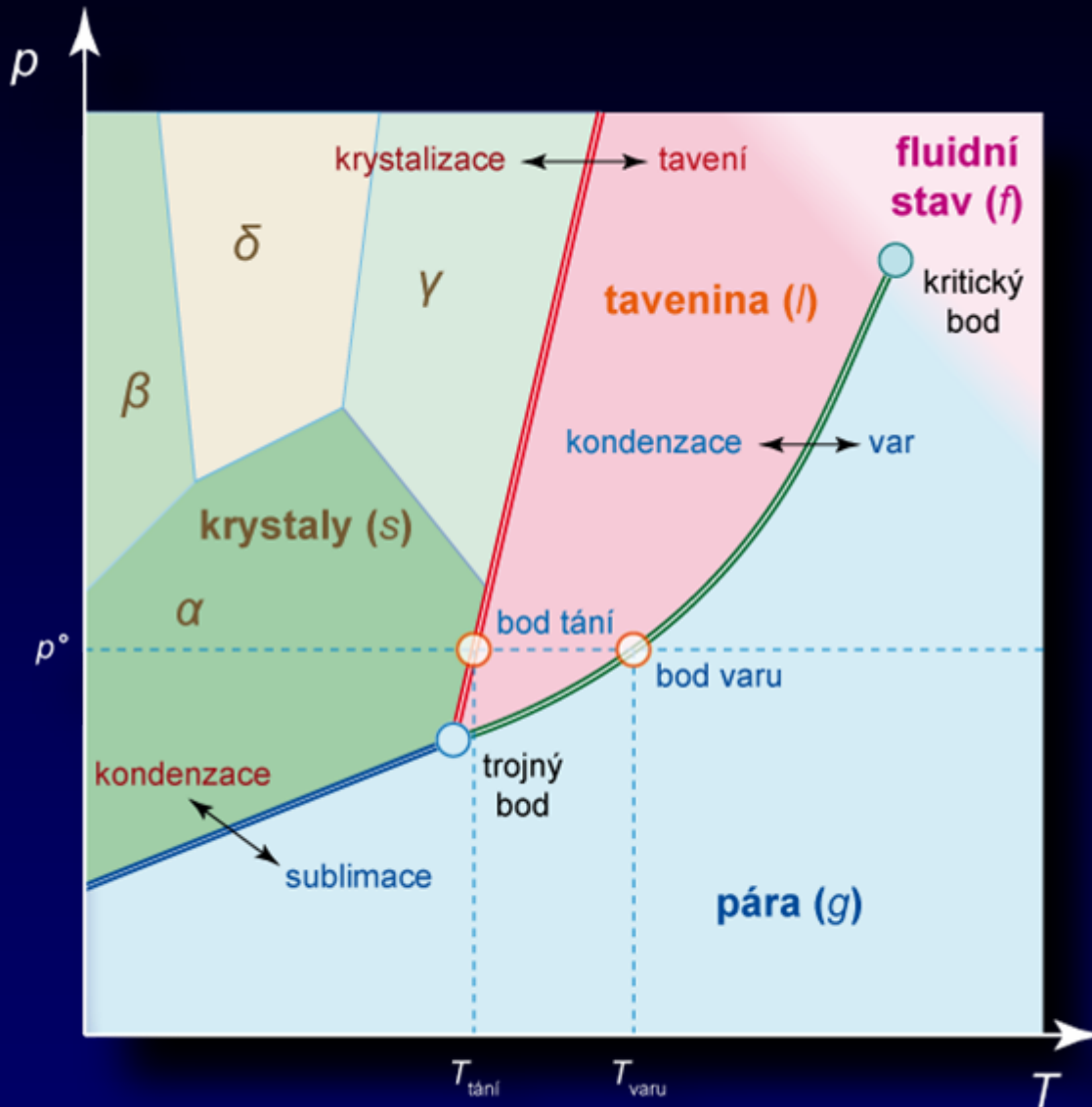
Příklady

Fáze: Hornina složená z křemene, draselného živce, plagioklasu, biotitu a amfibolu obsahuje pět fází, hornina složená z dolomitu a kalcitu obsahuje dvě fáze, sfalerit s inkluzemi chalkopyritu obsahuje dvě fáze, krápník složený z kalcitu a aragonitu obsahuje dvě fáze, albit ve své vlastní tavenině jsou dvě fáze, voda s ledem jsou dvě fáze, křemen je jedna fáze.

Skupenství: Plynné skupenství obsahuje jednu fázi – plyny jsou dokonale mísitelné. Kapalná skupenství může mít několik fází – nemísitelné kapaliny jako jsou voda a benzen. V pevném skupenství může být přítomno od jedné do velkého počtu fází.

Složky: Co nejmenší počet chemických jednotek, které dokáží popsat chemické složení fází v systému. Chemické složení plagioklasu $(\text{Na}_x\text{Ca}_y)(\text{Si}_{4-x-2y}\text{Al}_{x+2y})_3\text{O}_8$ je možné úplně popsat pomocí obsahu Na, Ca, Si, Al a O prvků (5 složek), nebo pomocí obsahu oxidů Na_2O , CaO , SiO_2 a Al_2O_3 (4 složky) nebo pomocí obsahu albitu $\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$ a anortitu $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ (2 složky). Volbou bude jednoznačně poslední možnost. Složení systému, který se skládá z andalusitu, sillimanitu a kyanitu (Al_2SiO_5) můžeme popsat pomocí obsahů Al, Si a O prvků (3 složky), nebo pomocí Al_2O_3 a SiO_2 oxidů (dvě složky) nebo jako obsah složky Al_2SiO_5 (jedna složka). Volbou bude opět poslední možnost.

Fázový diagram



Závislost stability fází a teplotě a tlaku

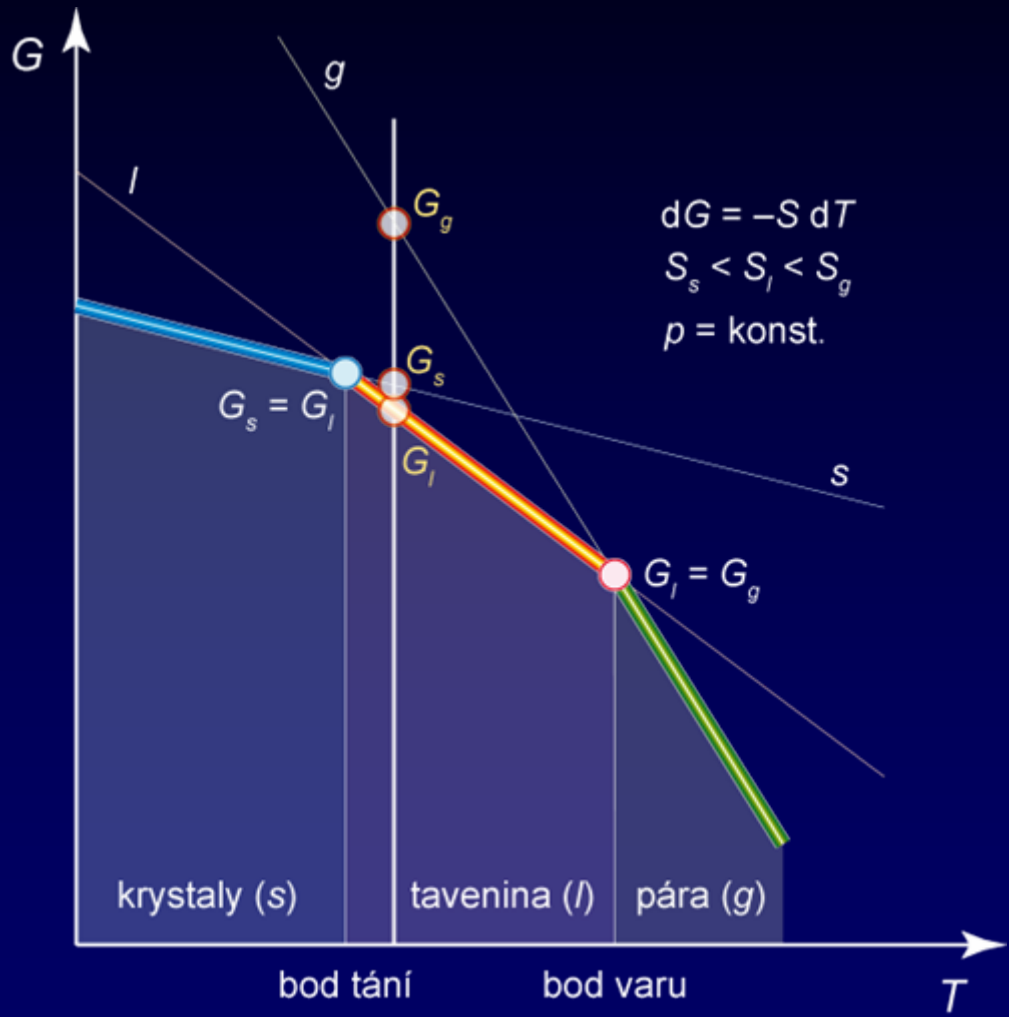
Může se měnit teplota, tlak a složení zůstávají konstantní.

T

e149 $dG = -SdT + Vdp$

e150 $dG = -SdT$

e151 $G = G^0 - S(T - T^0)$



o42

O stabilitě rozhoduje hodnota Gibbsovy funkce, která je ukazatelem na celkovou entropii systému. Za určitých podmínek T a p systém volí stav s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce (nejvyšší celkovou entropií).
S rostoucí teplotou klesá Gibbsova funkce přímo úměrně záporné hodnotě vlastní entropie systému. Pro krystalické fáze klesá nejpomaleji (nízká hodnota entropie), pro plynné fáze klesá nejrychleji (nejvyšší hodnota entropie). Proto dostávají při vysokých teplotách přednost nejméně uspořádané fáze.

Závislost stability fází a teplotě a tlaku

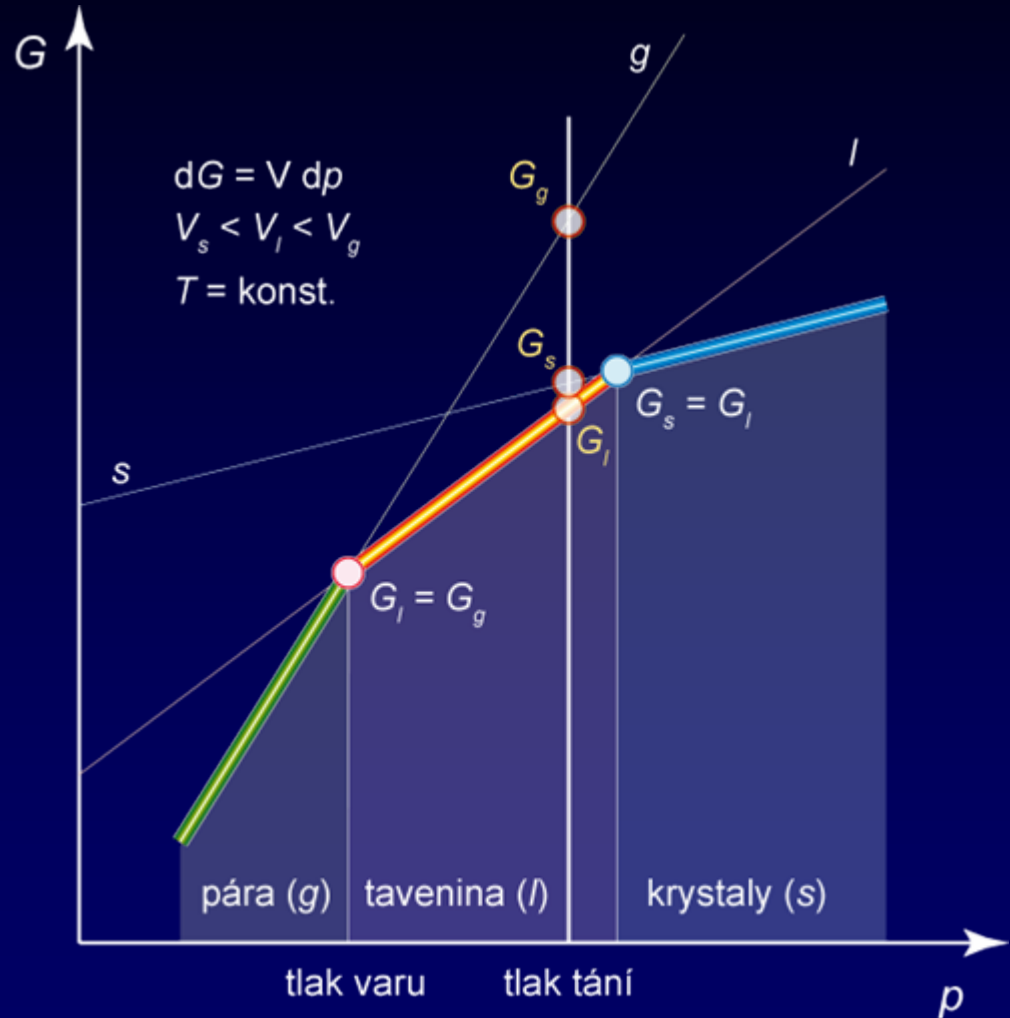
Může se měnit tlak, teplota a složení zůstávají konstantní.

p

e149 $dG = -SdT + Vdp$

e152 $dG = Vdp$

e153 $G = G^{\circ} + V(p - p^{\circ})$



o43

O stabilitě rozhoduje hodnota Gibbsovy funkce, která je ukazatelem na celkovou entropii systému. Za určitých podmínek T a p systém volí stav s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce (nejvyšší celkovou entropií).

S rostoucím tlakem roste Gibbsova funkce přímo úměrně vlastnímu objemu látek. Pro plyny roste nejrychleji, pro pevné látky nejpomaleji. Proto dostávají za vysokých tlaků přednost stav s nejmenším objemem (nejnižší hodnota Gibbsovy funkce).

Konstrukce fázových hranic

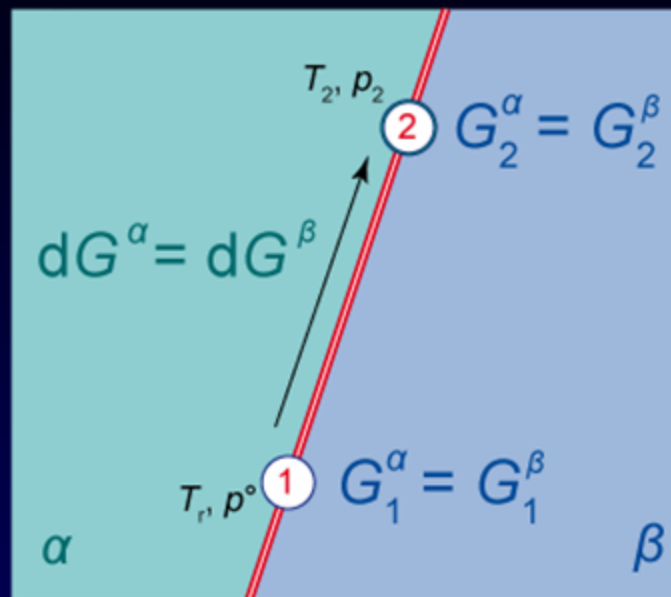
Za rovnováhy v bodě 1 musí platit

$$\bar{G}^{\alpha}(T_r, p^{\circ}) = \bar{G}^{\beta}(T_r, p^{\circ})$$

$$\bar{G} = \bar{H} - T\bar{S}$$

$$\bar{H}^{\alpha} - T_r \bar{S}^{\alpha} = \bar{H}^{\beta} - T_r \bar{S}^{\beta}$$

$$T_r = \frac{\bar{H}^{\beta} - \bar{H}^{\alpha}}{\bar{S}^{\beta} - \bar{S}^{\alpha}} = \frac{\Delta \bar{H}^{\beta-\alpha}}{\Delta \bar{S}^{\beta-\alpha}}$$



Na fázové hranici v bodě 2 musí platit

$$\bar{G}^{\alpha}(T_2, p_2) = \bar{G}^{\beta}(T_2, p_2)$$

$$d\bar{G}^{\alpha} = -\bar{S}^{\alpha} dT + \bar{V}^{\alpha} dp$$

$$d\bar{G}^{\beta} = -\bar{S}^{\beta} dT + \bar{V}^{\beta} dp$$

a tedy i

$$\bar{G}^{\alpha}(T_r, p^{\circ}) + d\bar{G}^{\alpha} = \bar{G}^{\beta}(T_r, p^{\circ}) + d\bar{G}^{\beta}$$

$$-\bar{S}^{\alpha} dT + \bar{V}^{\alpha} dp = -\bar{S}^{\beta} dT + \bar{V}^{\beta} dp$$

odtud pak

$$d\bar{G}^{\alpha} = d\bar{G}^{\beta}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\bar{S}^{\beta} - \bar{S}^{\alpha}}{\bar{V}^{\beta} - \bar{V}^{\alpha}} = \frac{\Delta \bar{S}^{\beta-\alpha}}{\Delta \bar{V}^{\beta-\alpha}}$$

e162

e163

e164

e165

e155

e156

e157

e158

e159

e160

e161

o47

Fázové hranice

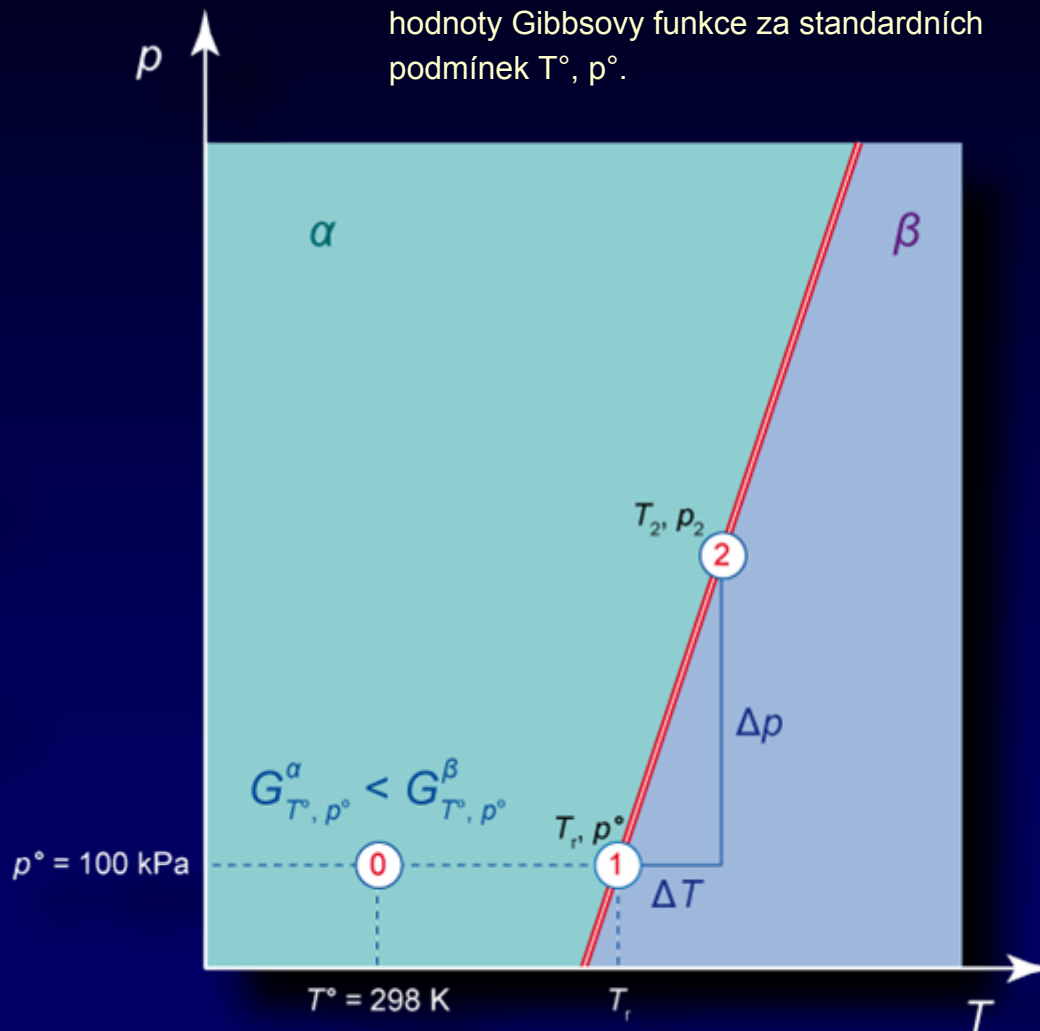
O tom, která fáze leží na levé a která na pravé straně fázové hranice je možné rozhodnout podle hodnoty Gibbsovy funkce za standardních podmínek T°, p° .

$$dp = \frac{\Delta \bar{S}^{\beta-\alpha}}{\Delta \bar{V}^{\beta-\alpha}} dT$$

$$\int_{p^\circ}^{p_2} dp = \frac{\Delta \bar{S}^{\beta-\alpha}}{\Delta \bar{V}^{\beta-\alpha}} \int_{T_r}^{T_2} dT$$

$$p_2 - p^\circ = \frac{\Delta \bar{S}^{\beta-\alpha}}{\Delta \bar{V}^{\beta-\alpha}} (T_2 - T_r)$$

$$p_2 = p^\circ + \frac{\Delta \bar{S}^{\beta-\alpha}}{\Delta \bar{V}^{\beta-\alpha}} (T_2 - T_r)$$



e166

e167

e168

e169

Konstrukce fázového diagramu



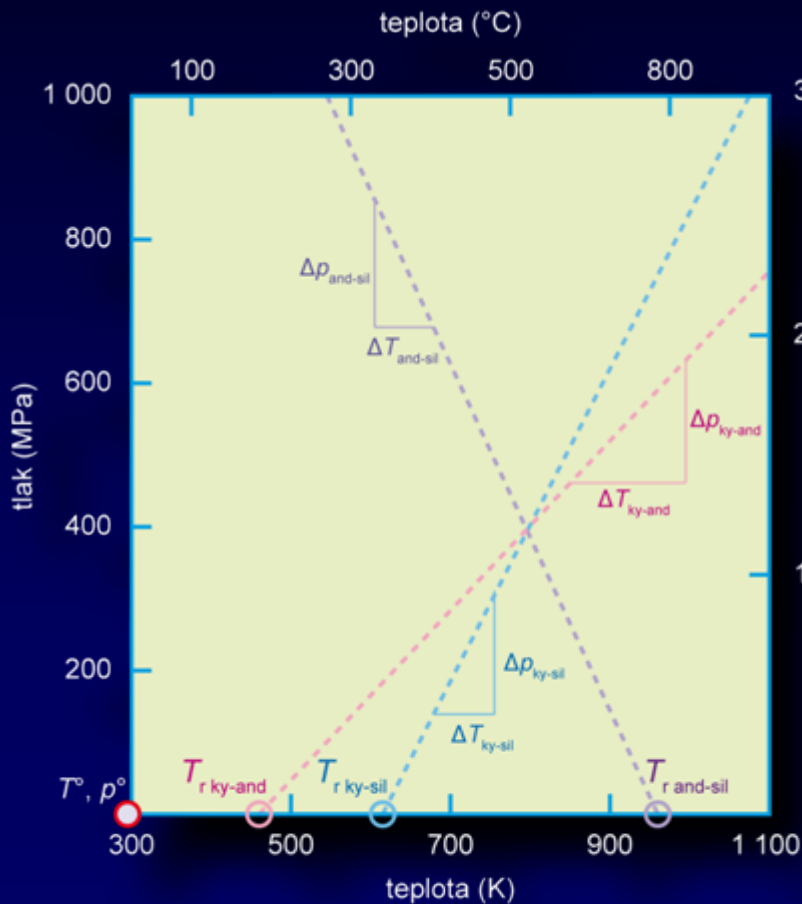
	<i>S</i>	<i>H</i>	<i>G</i>	<i>V</i>	<i>c_p</i>
minerál	kJ/mol K	kJ/mol	kJ/mol	cm ³	kJ/mol K
kyanit	82,80	-2 593 888	-2 618 563	44,15	121,7
andalusit	91,41	-2 589 921	-2 617 161	51,52	122,7
sillimanit	95,39	-2 586 094	-2 614 521	49,86	122,6

minerál	soustava	koordinace		SPI	H
		Al ^{VI}	Si ^{IV}		
kyanit	triklinický	Al ^{VI}	Si ^{IV}	68	3,60
andalusit	kosočtverečný	Al ^{VI} Al ^{IV}	Si ^{IV}	58	3,18
sillimanit	kosočtverečný	Al ^{VI} Al ^{IV}	Si ^{IV}	63	3,23

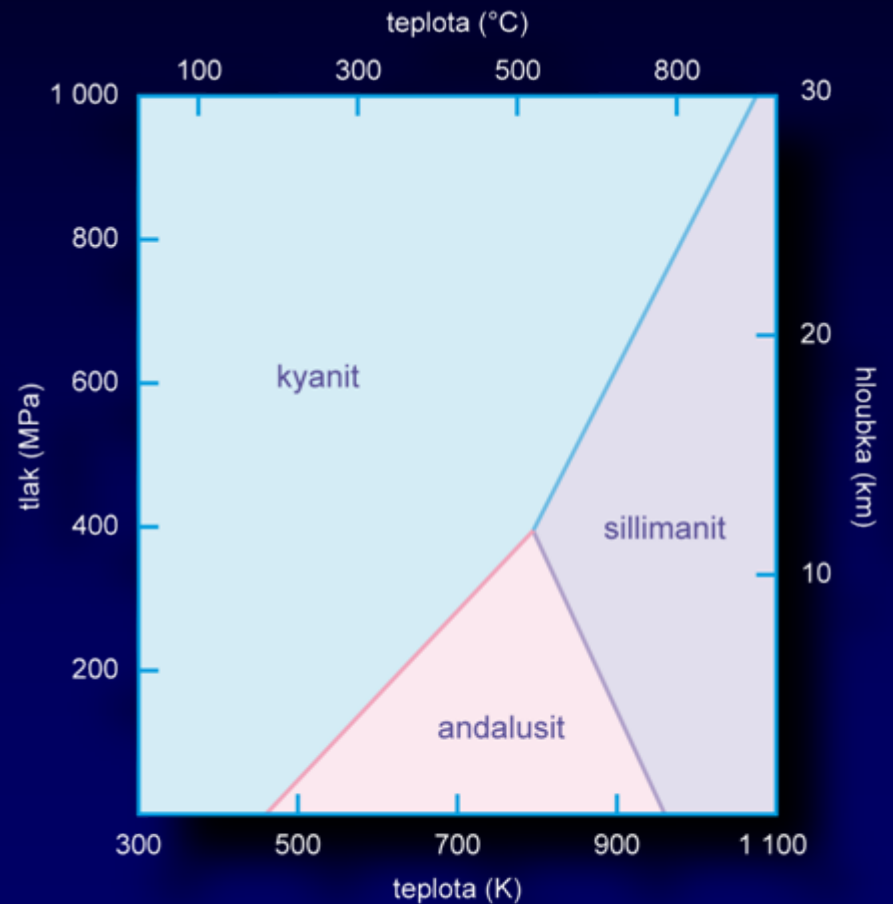
SPI – symmetrical packing index – stupeň zaplnění prostoru aniony

Konstrukce fázového diagramu

linie a pole

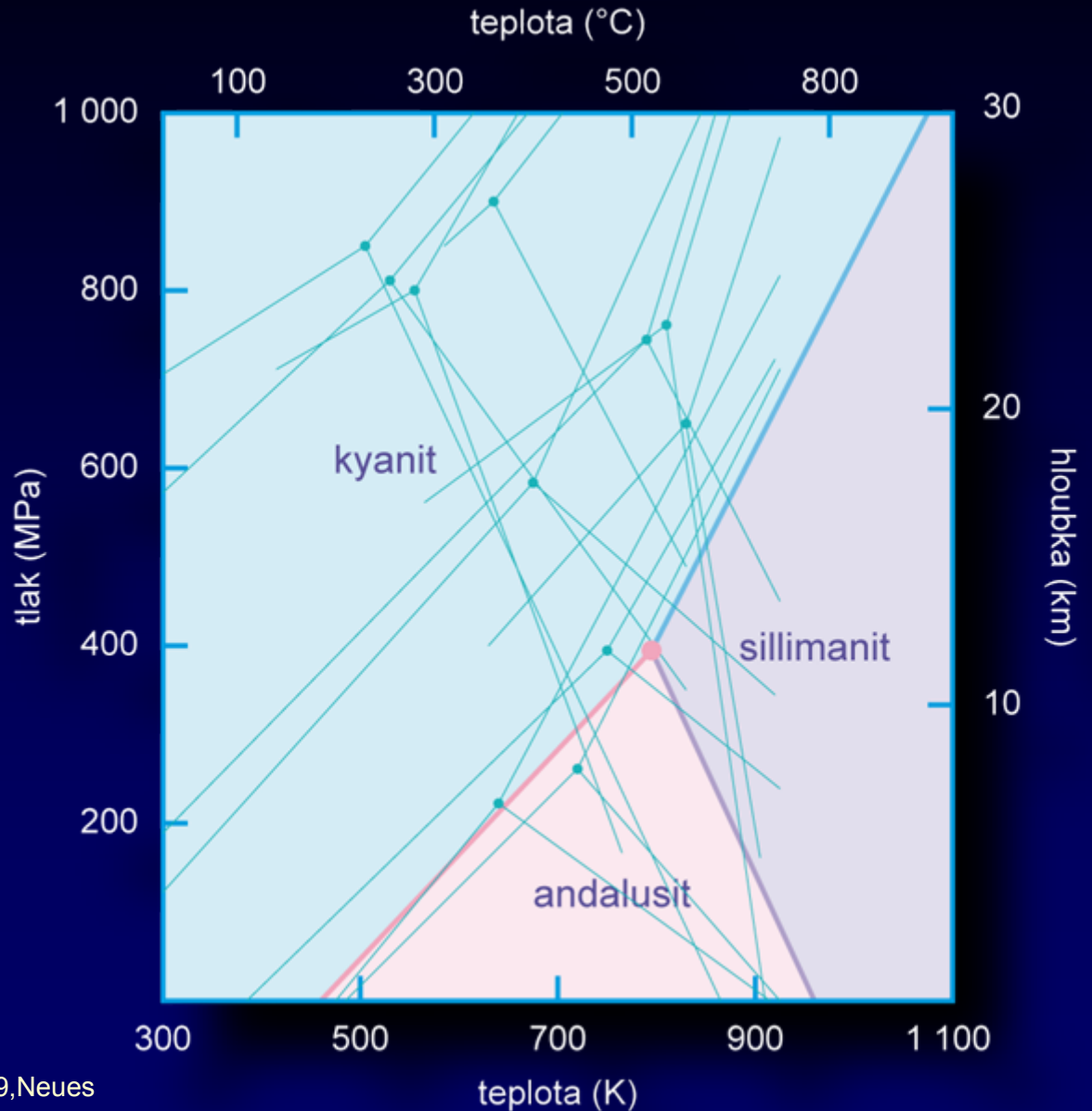


výsledný diagram



Konstrukce fázového diagramu

Porovnání výpočtu s experimentálně zjištěnými hodnotami.



Vícesložkové soustavy s konstantním složením fází

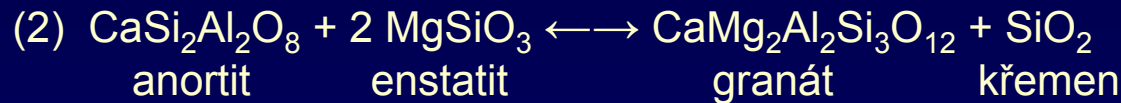
Fázové přeměny čistých látek

Přeměny bazaltu

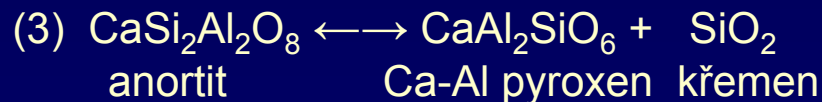
Hranice mezi bazaltem a nízkotlakým granulitem,



hranice mezi nízkotlakým a vysokotlakým granulitem



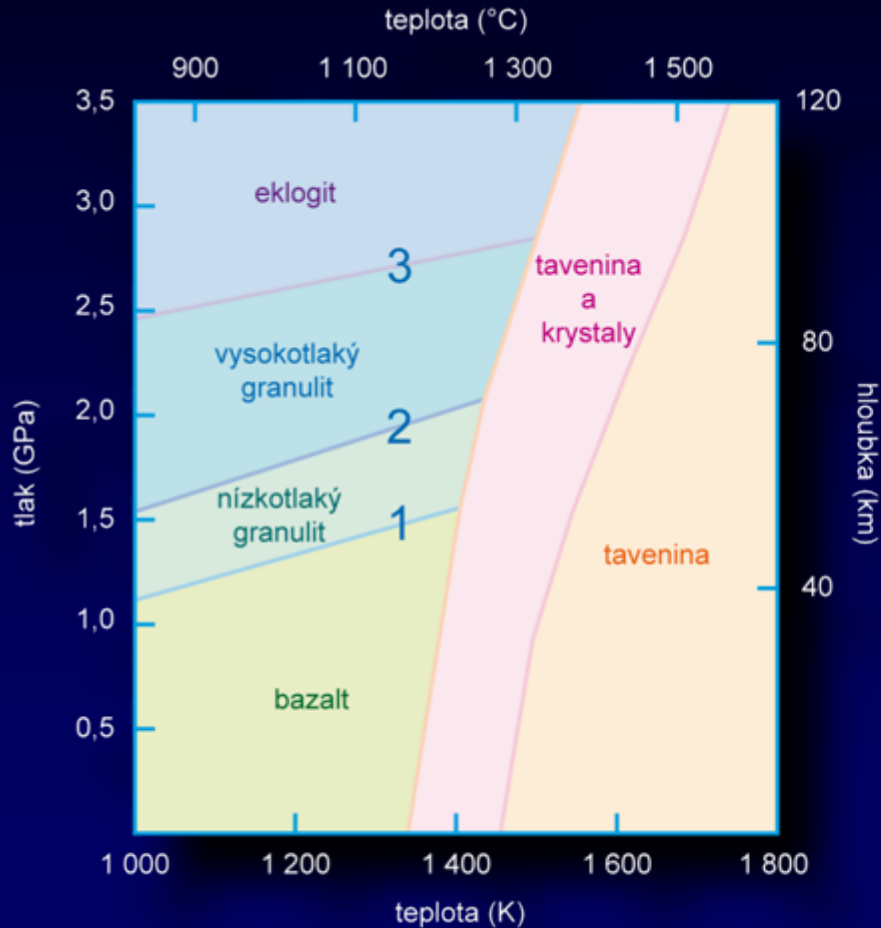
a hranice mezi vysokotlakým granulitem a eklogitem



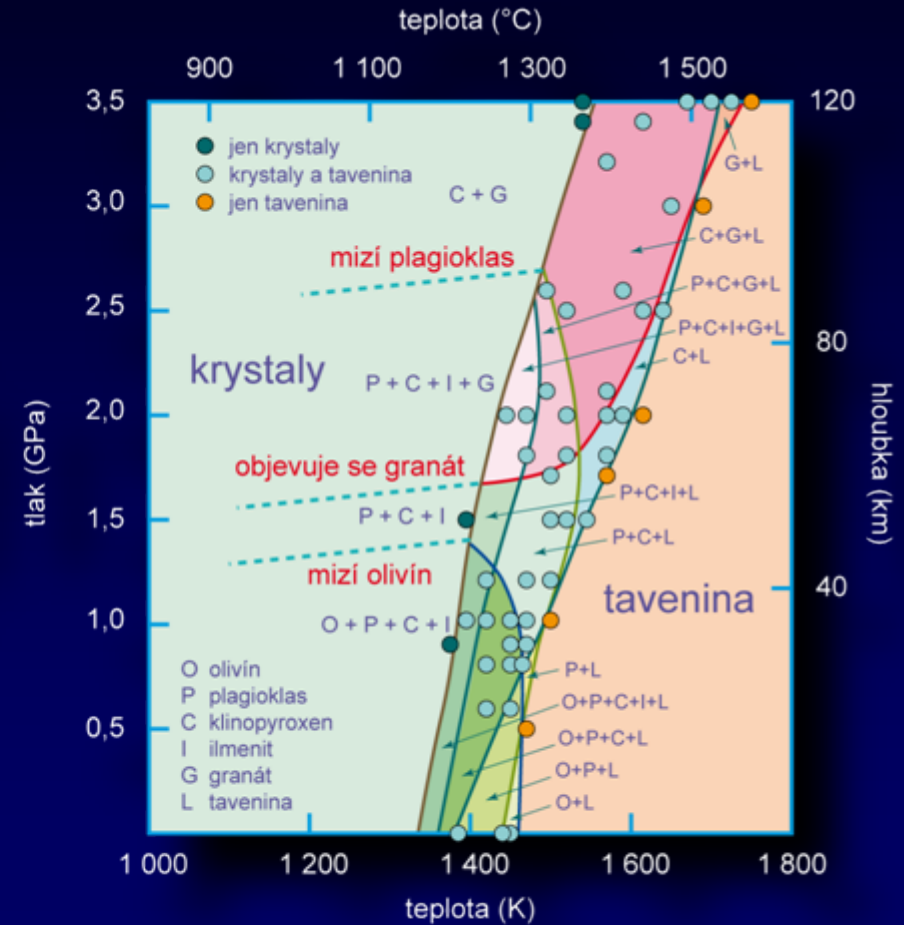
Konstrukce fázového diagramu

Vícesložkové soustavy s konstantním složením fází (fázové přeměny čistých látek)

Fázový diagram vypočítaný z termodynamických dat



Experimentálně zjištěná krystalizace bazaltové taveniny



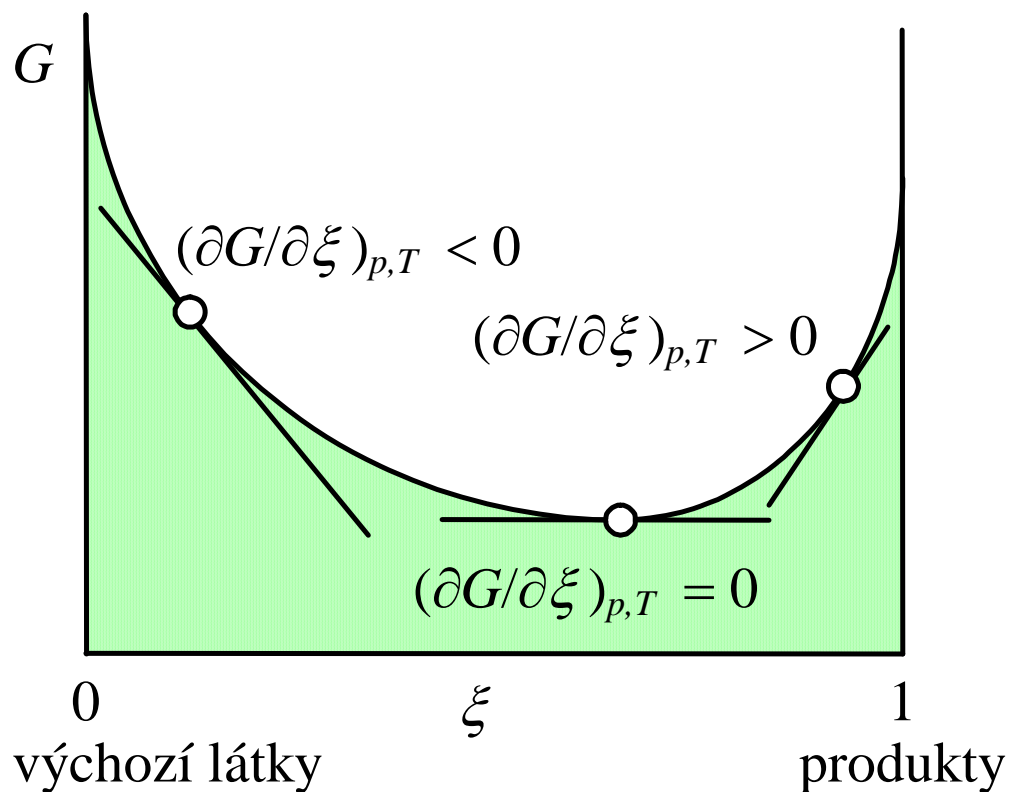
Zpracováno podle dat: Thompson, R. N. (1972): Melting behavior of two Snake River lavas at pressures up to 35 kb. Annual Report, Director of Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Yearbook 71.

Systemy s proměnlivým složením fází



- chemické reakce
- pevné, kapalně a plynné roztoky

změna v množství látky A $dn_A = -d\xi$
změna v množství látky C $dn_C = +3 d\xi$
 ξ – rozsah (pokročilost) reakce



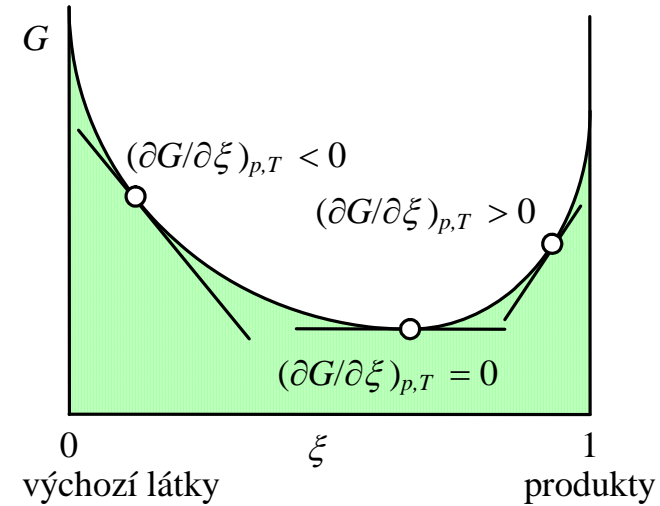


$$G = G_A + 2 G_B + 3G_C + 2G_D$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D$$

$$dG = -\mu_A d\xi - 2\mu_B d\xi + 3\mu_C d\xi + 2\mu_D d\xi$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 3\mu_C + 2\mu_D - \mu_A - 2\mu_B$$



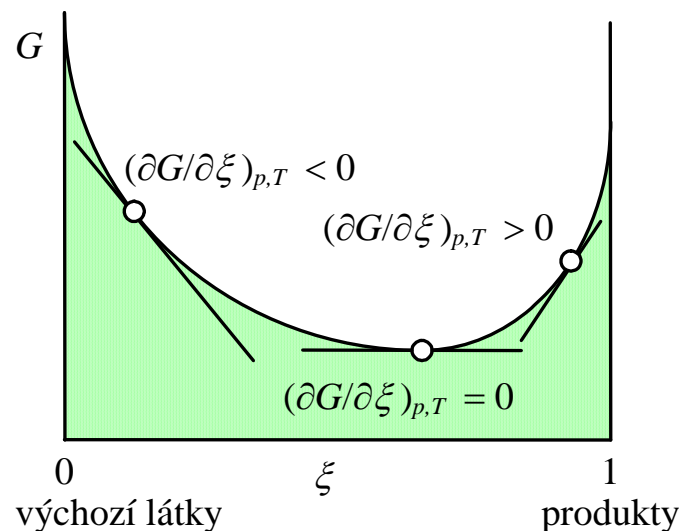


$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 3\mu_C + 2\mu_D - \mu_A - 2\mu_B$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} < 0 \quad \text{z leva do prava}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} > 0 \quad \text{z prava do leva}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} = 0 \quad \text{rovnováha}$$





$$\Delta G_r = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}$$

Reakční Gibbsova funkce

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 3(\mu^\circ_C + RT \ln a_C) + 2(\mu^\circ_D + RT \ln a_D) - (\mu^\circ_A + RT \ln a_A) - 2(\mu^\circ_B + RT \ln a_B)$$

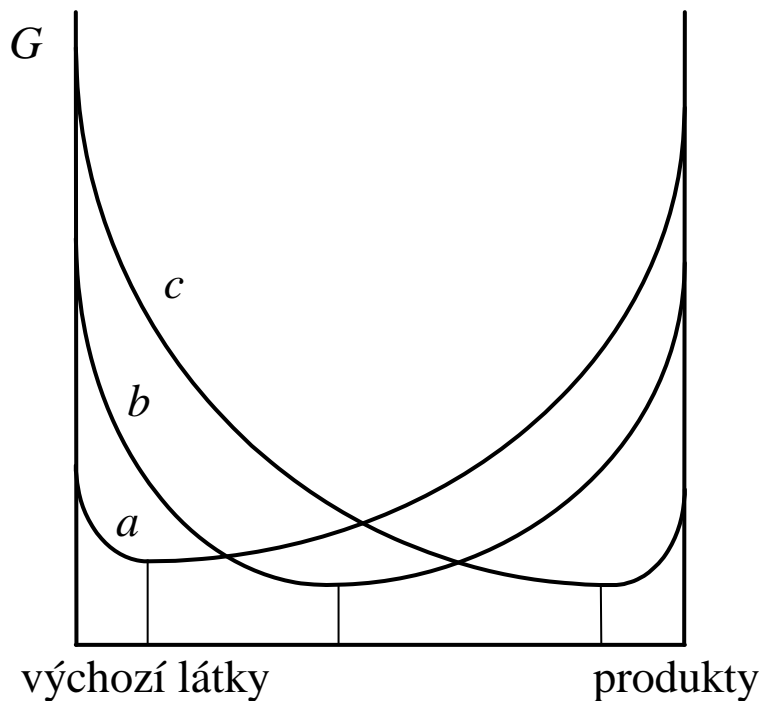
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 3\mu^\circ_C + 2\mu^\circ_D - \mu^\circ_A - 2\mu^\circ_B + RT \ln a_C^3 + RT \ln a_D^2 - RT \ln a_A - RT \ln a_B^2$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = 3G^\circ_C + 2G^\circ_D - G^\circ_A - 2G^\circ_B + RT \ln \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \Delta G^\circ_r + RT \ln \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2}$$

Za rovnováhy

$$0 = \Delta G^\circ_r + RT \ln \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2}$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ_r}{RT}$$



Důležité rovnovážné konstanty

$$\ln K = \frac{-\Delta G^{\circ}_r}{RT}$$

Konstanty kyselosti



$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^{\text{+}}} a_{\text{A}^{\text{-}}}}{a_{\text{HA}} a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^{\text{+}}} a_{\text{A}^{\text{-}}}}{a_{\text{HA}}} = \frac{a_{\text{H}^{\text{+}}} a_{\text{A}^{\text{-}}}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^{\text{+}}][\text{A}^{\text{-}}]}{[\text{HA}]}$$

Rovnovážné konstanty

Iontový součin vody (autoprotolýza)



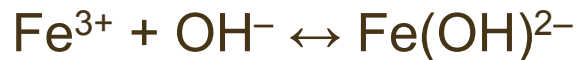
$$K_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Součin rozpustnosti



$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3(s)]} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

Konstanta komplexity



$$K_s = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})^{2-}]}$$

Distribuční koeficient



$$K_D = \frac{[\text{Fe(pyroxen)}]}{[\text{Fe(olivín)}]}$$

Oxidačně-redukční reakce



$$\Delta G = -nFE$$

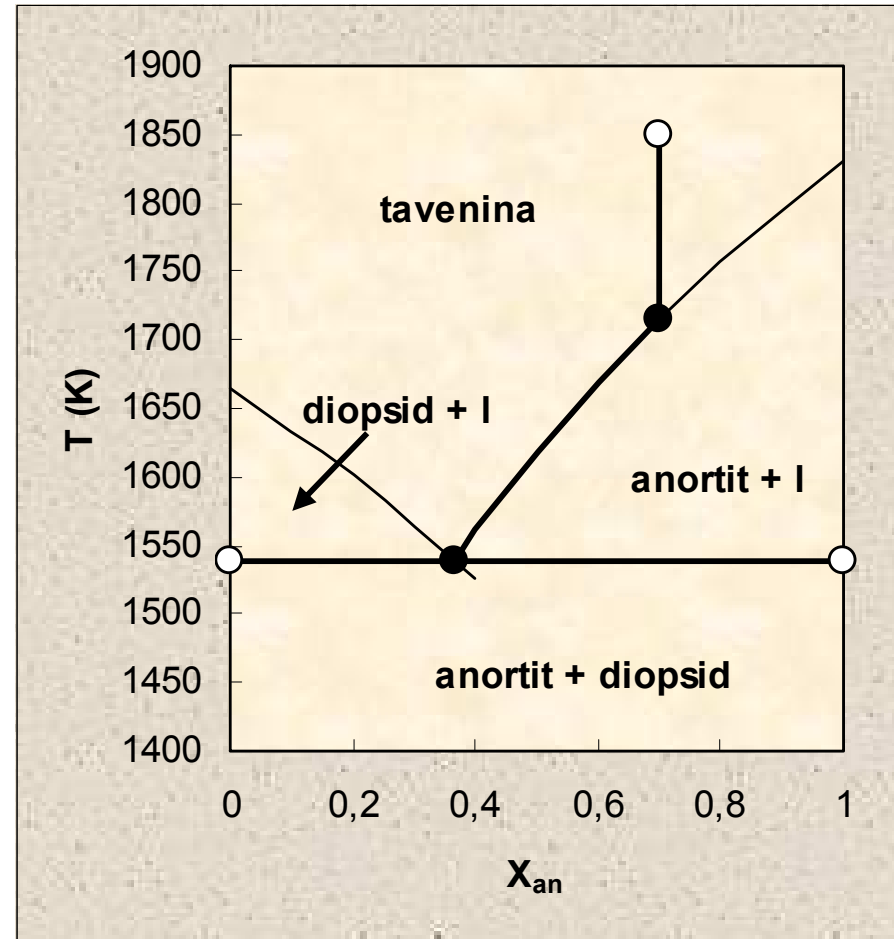
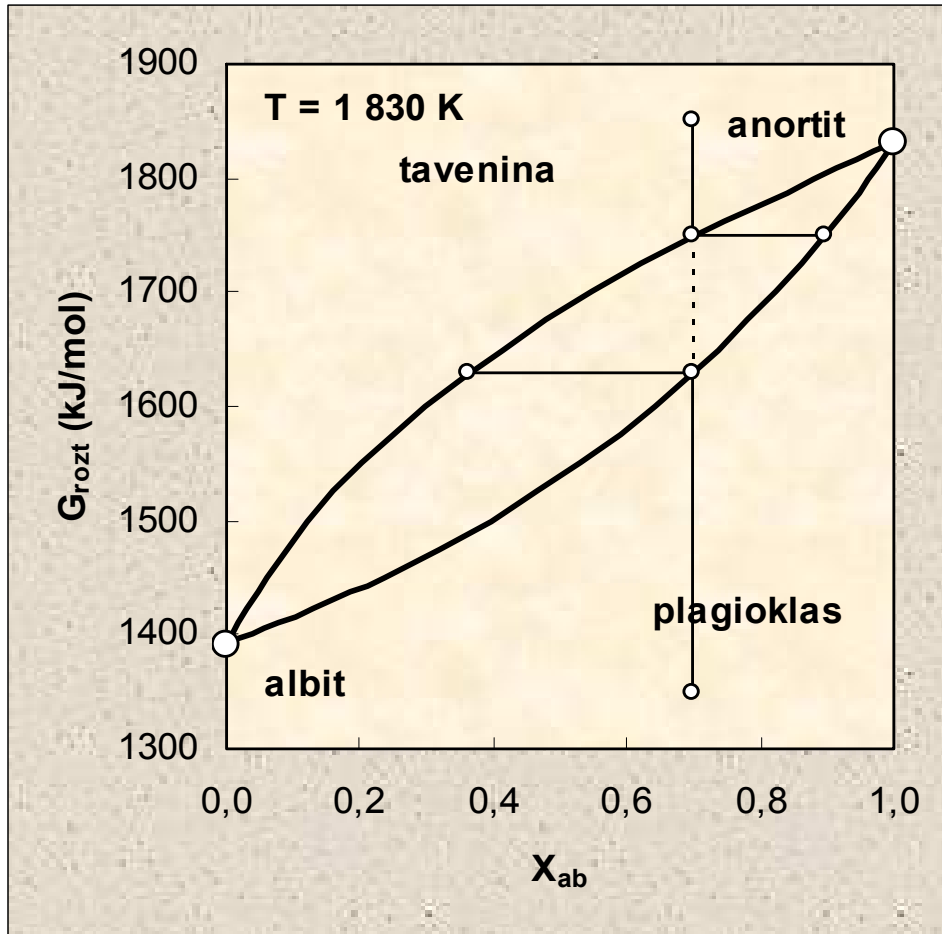
$$\Delta G_r = \Delta G^\circ_r + RT \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\text{Eh} = \text{Eh}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\text{Eh} = \text{Eh}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Diagramy

Albit (s) \leftrightarrow Albit (l) Anortit (s) \leftrightarrow Anortit (l)



Diagramy

