

# Základy termodynamiky

Stabilita a dynamika přírodních  
systémů

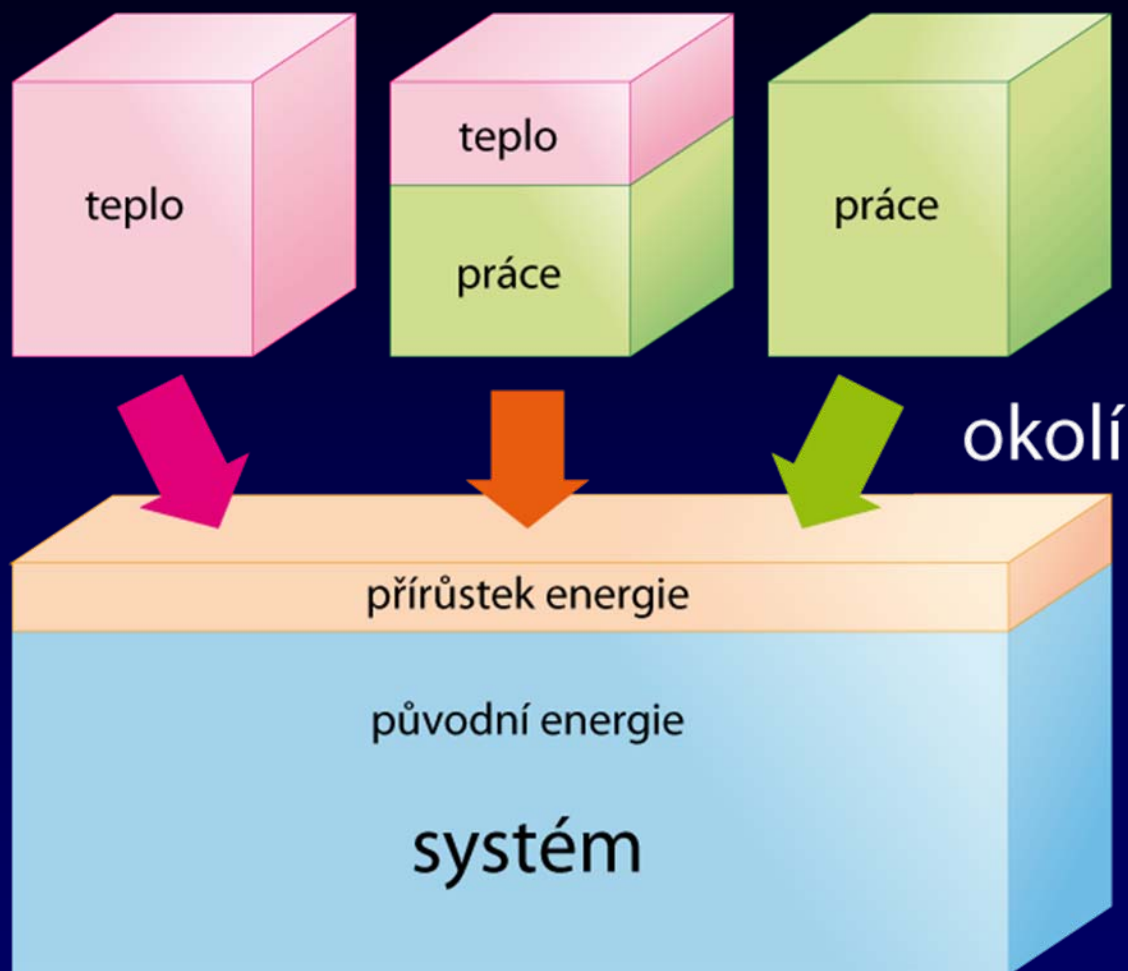
# Principy

- 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.



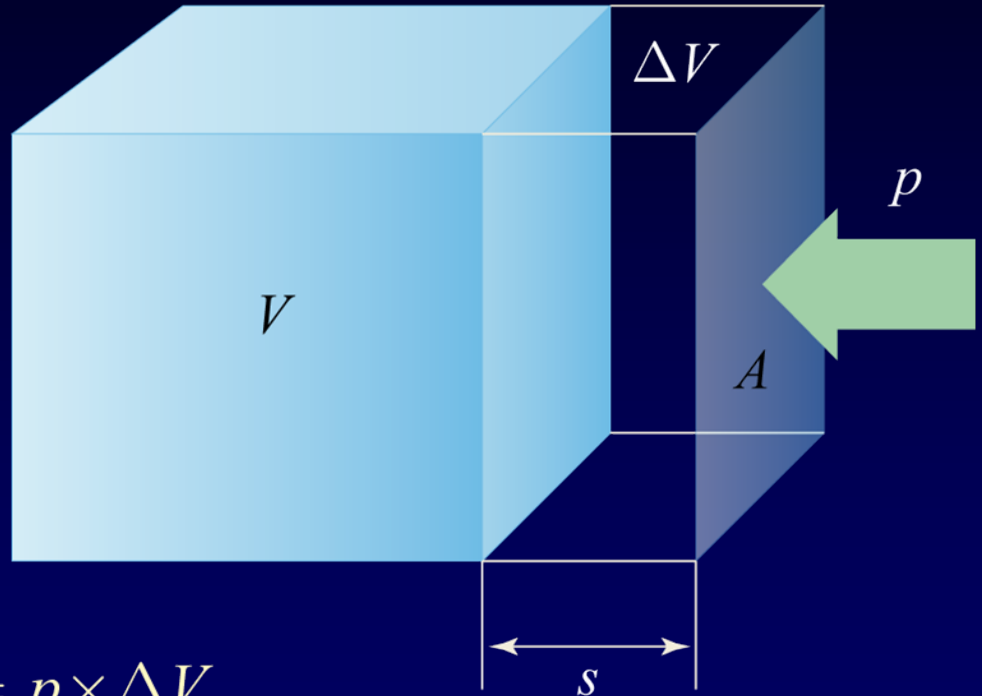
# Vnitřní energie

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

$$H = U + pV$$

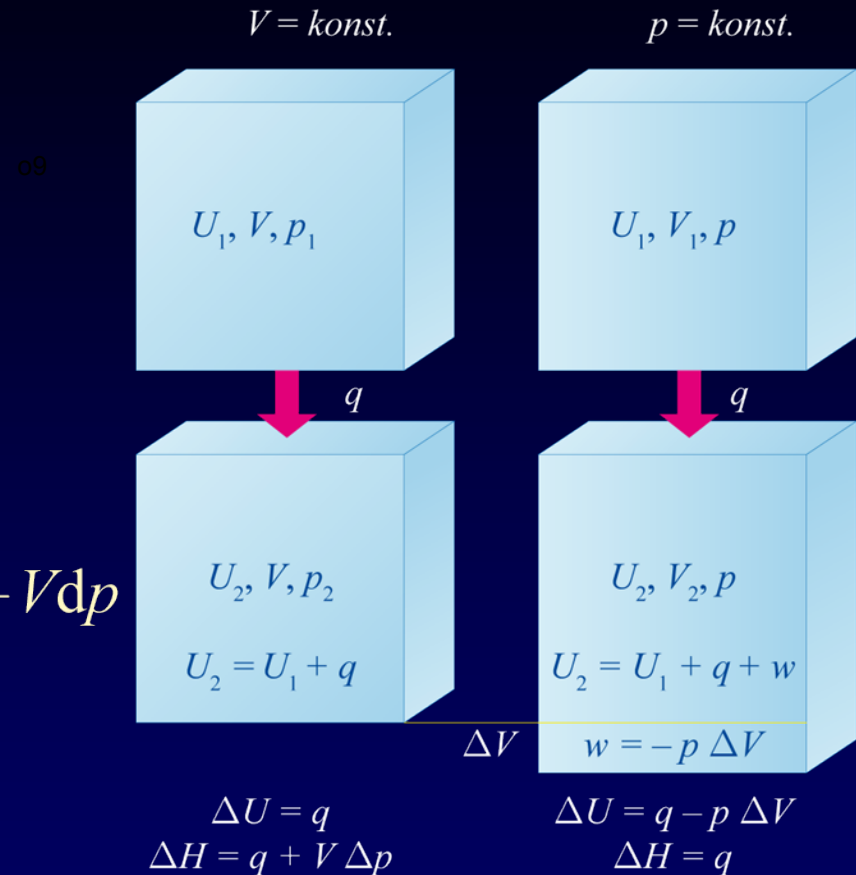
$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$$

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

## 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

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

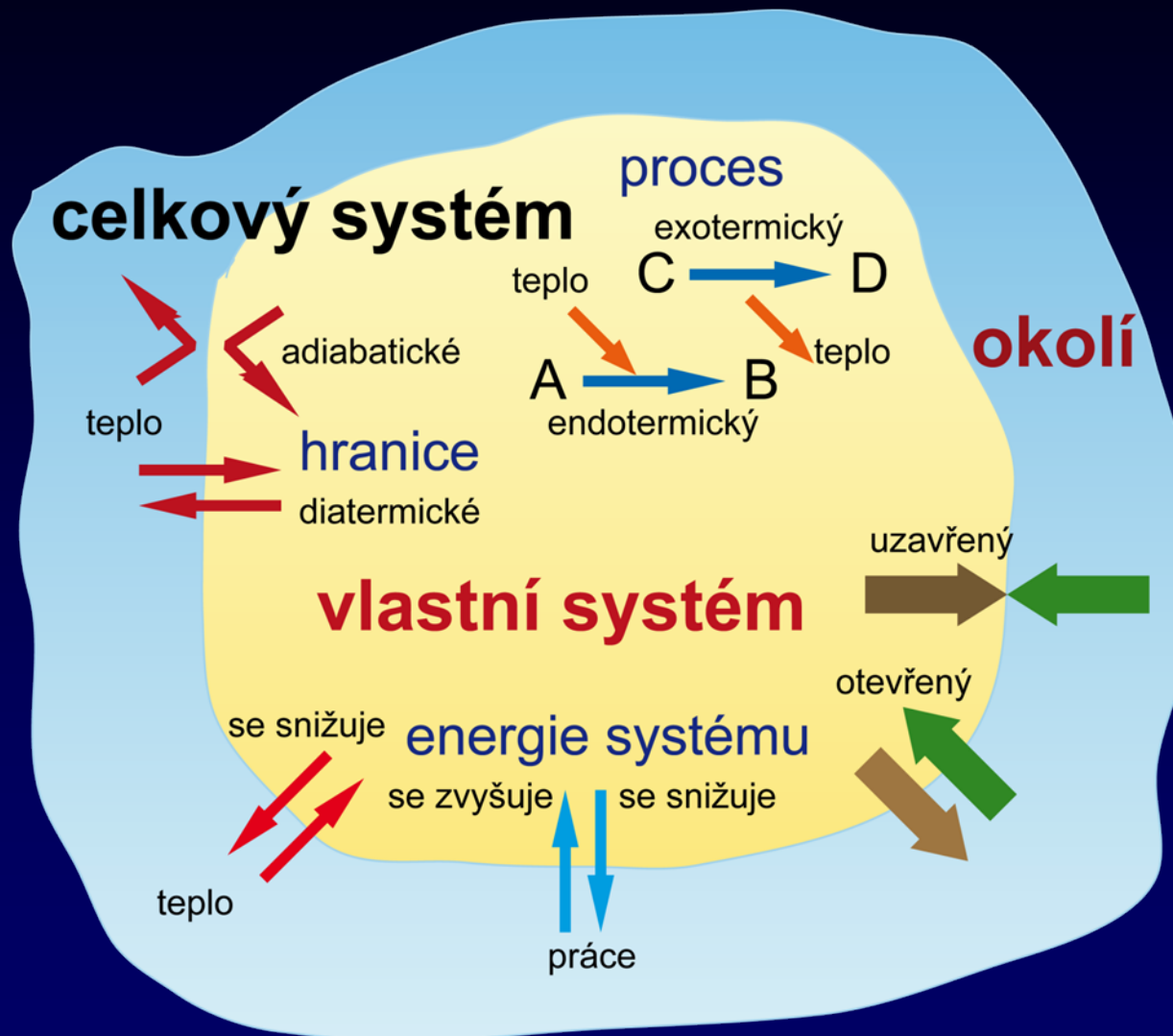
$$H_2 = H_1 + c_p (T_2 - T_1)$$

# 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

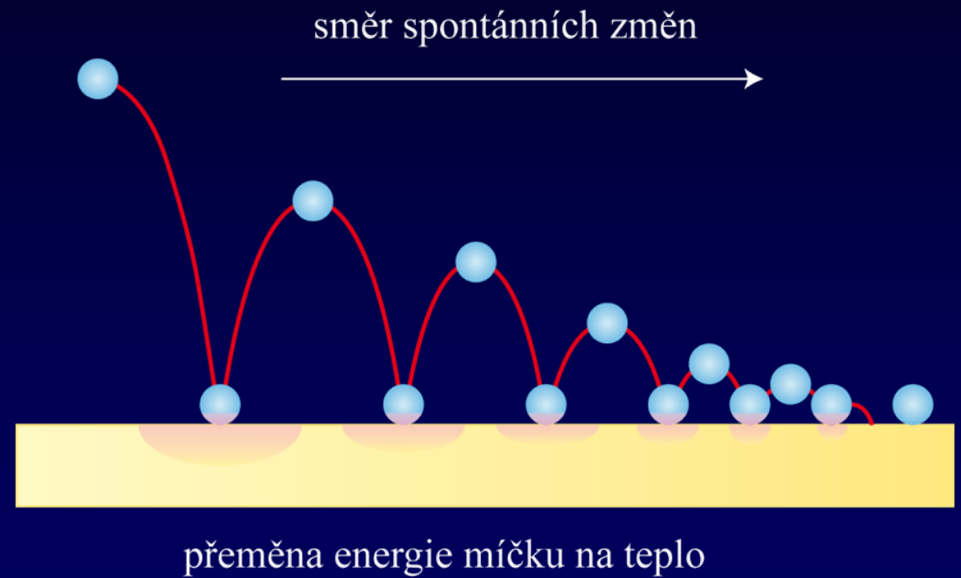
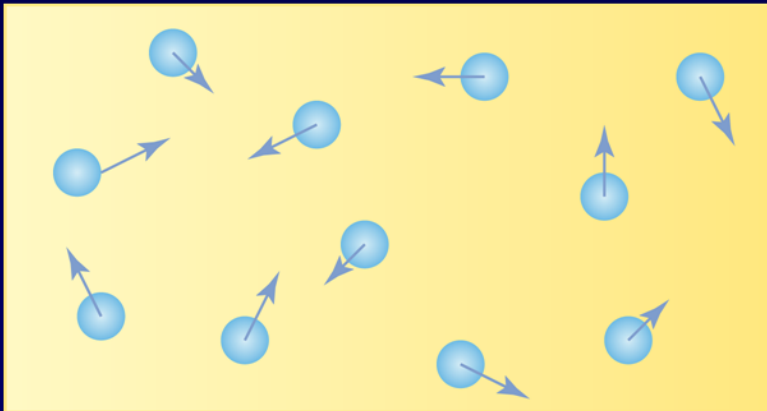
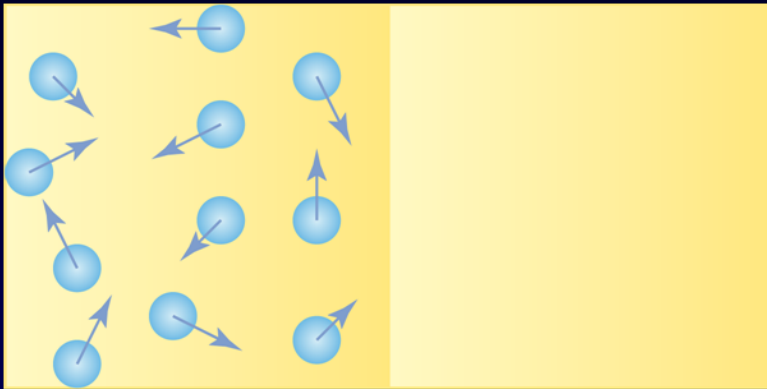
látka	M (g)	$c_p$ (J/mol K)	$c_p$ (J/g K)
korund	101,96	79,01	0,77
hematit	159,96	103,85	0,65
magnetit	231,54	150,79	0,65
křemen	60,08	44,59	0,74
forsterit	140,70	117,90	0,84
diopsid	216,55	166,52	0,77
enstatit	100,39	82,09	0,82
anortit	278,21	211,40	0,76
albit	262,22	205,10	0,78
muskovit	398,31	326,10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

# System a jeho okolí



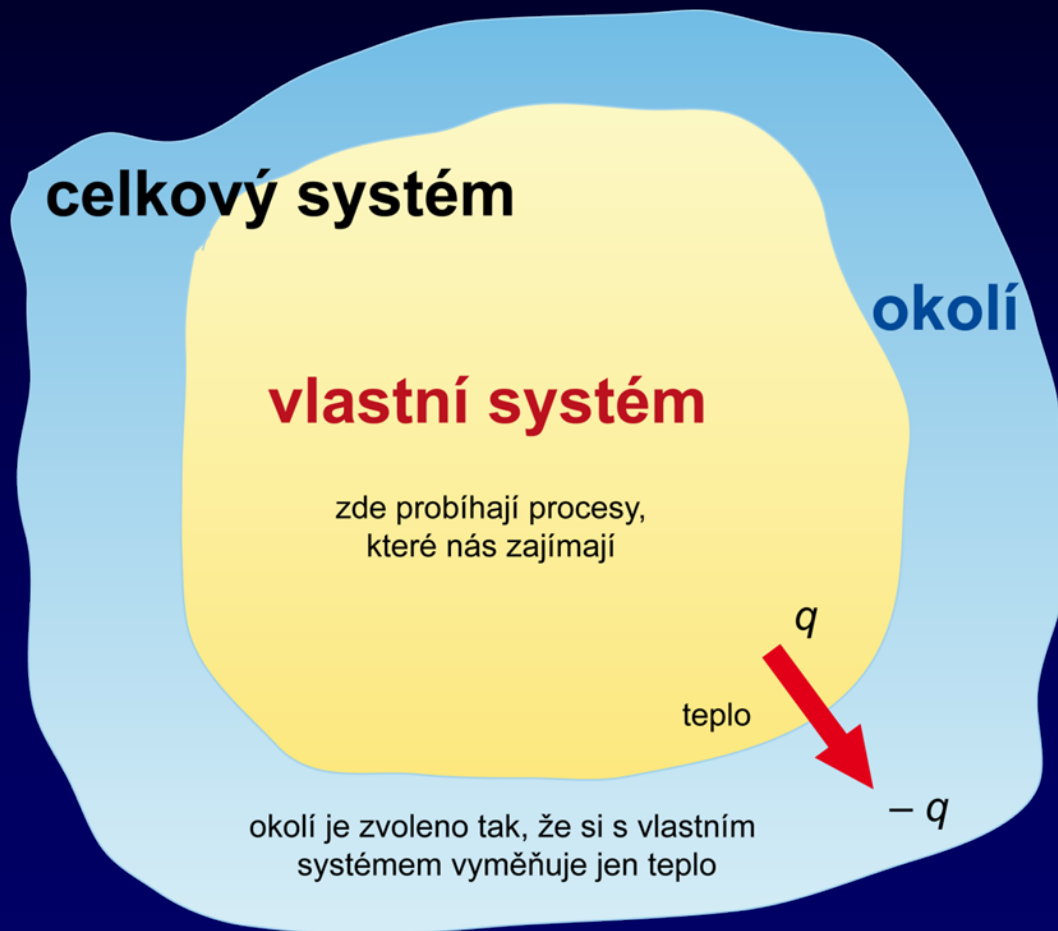
Ilustrace některých pojmů souvisejících s procesy v systémech.

# 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

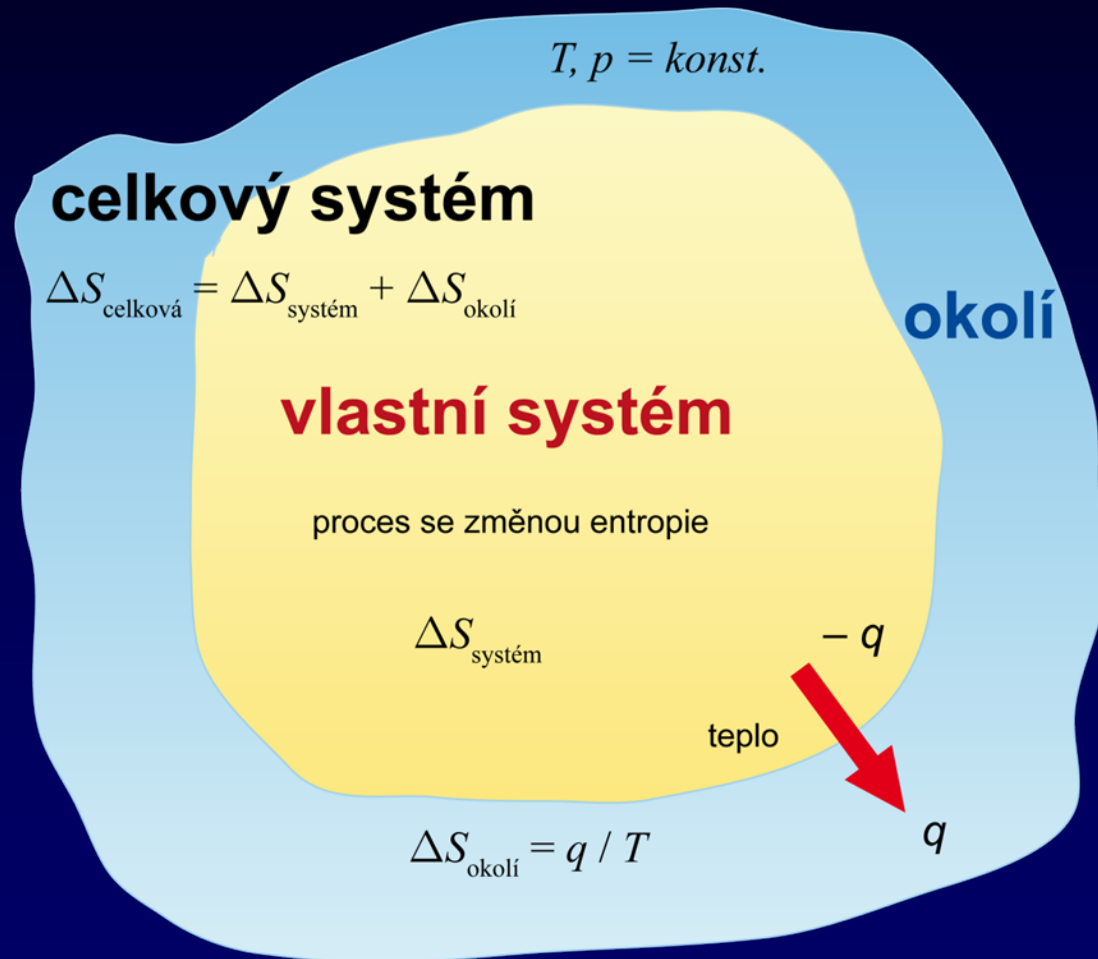
$$dS_{\text{celková}} > 0$$

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

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

## Rovnováha

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





# Třetí zákon

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

## Shrnutí

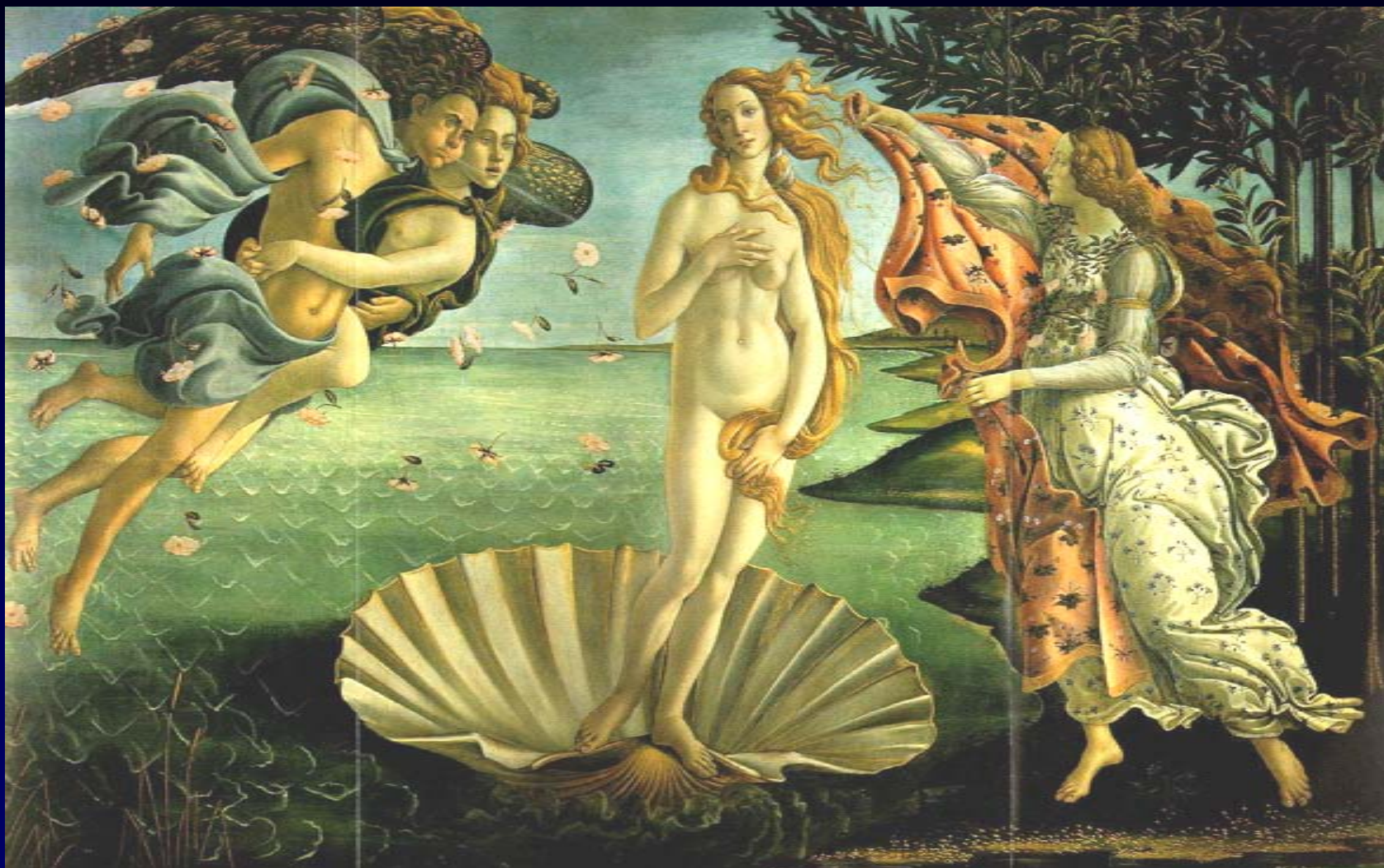
### Laws of Thermodynamics

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



014

Dokonalé 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

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

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

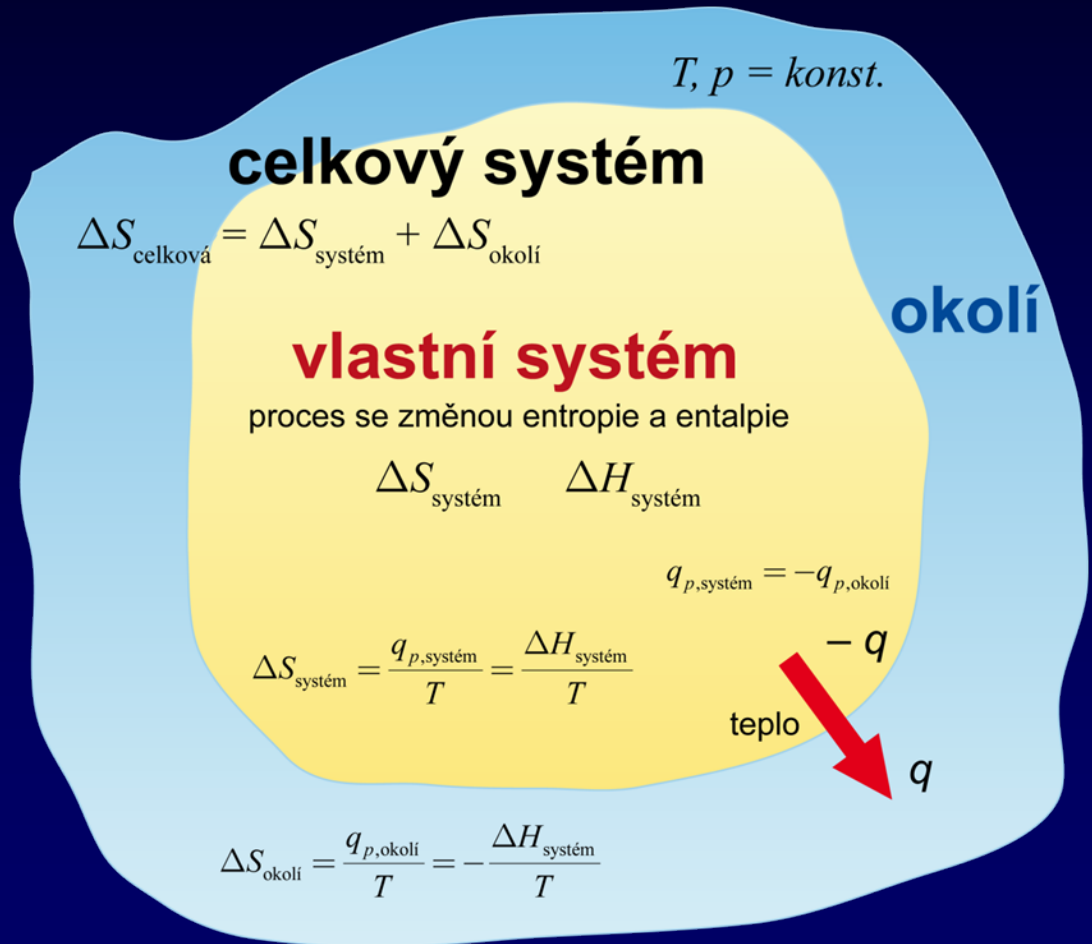
$$dS_{\text{celková}} = dS_{\text{systém}} + dS_{\text{okolí}}$$

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

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

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

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

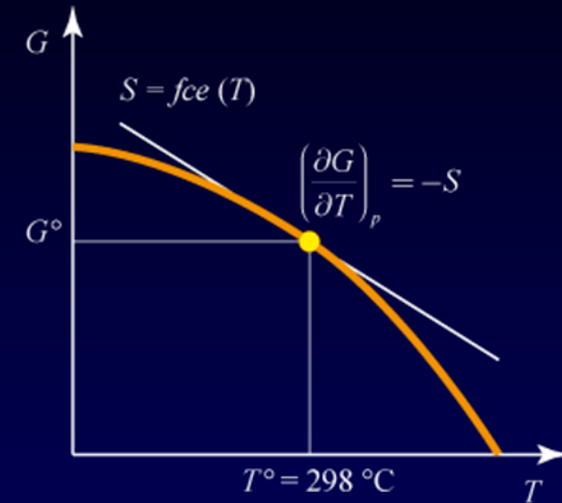
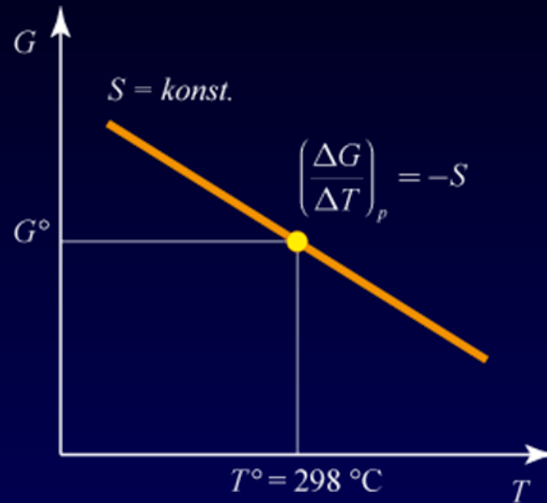
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$dG = SdT$$

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

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

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



e34

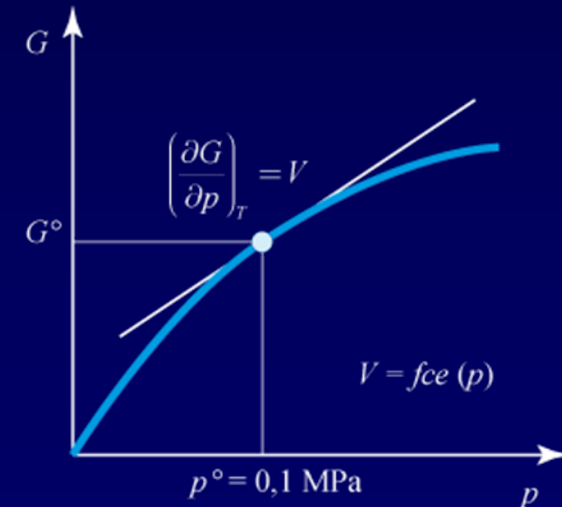
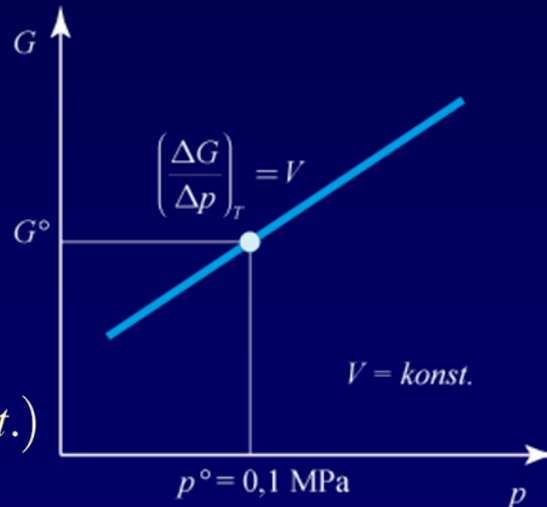
$$\Delta G_{T_2}^{\beta-\alpha} = \Delta G_{T_1}^{\beta-\alpha} - \Delta S^{\beta-\alpha} (T_2 - T_1)$$

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

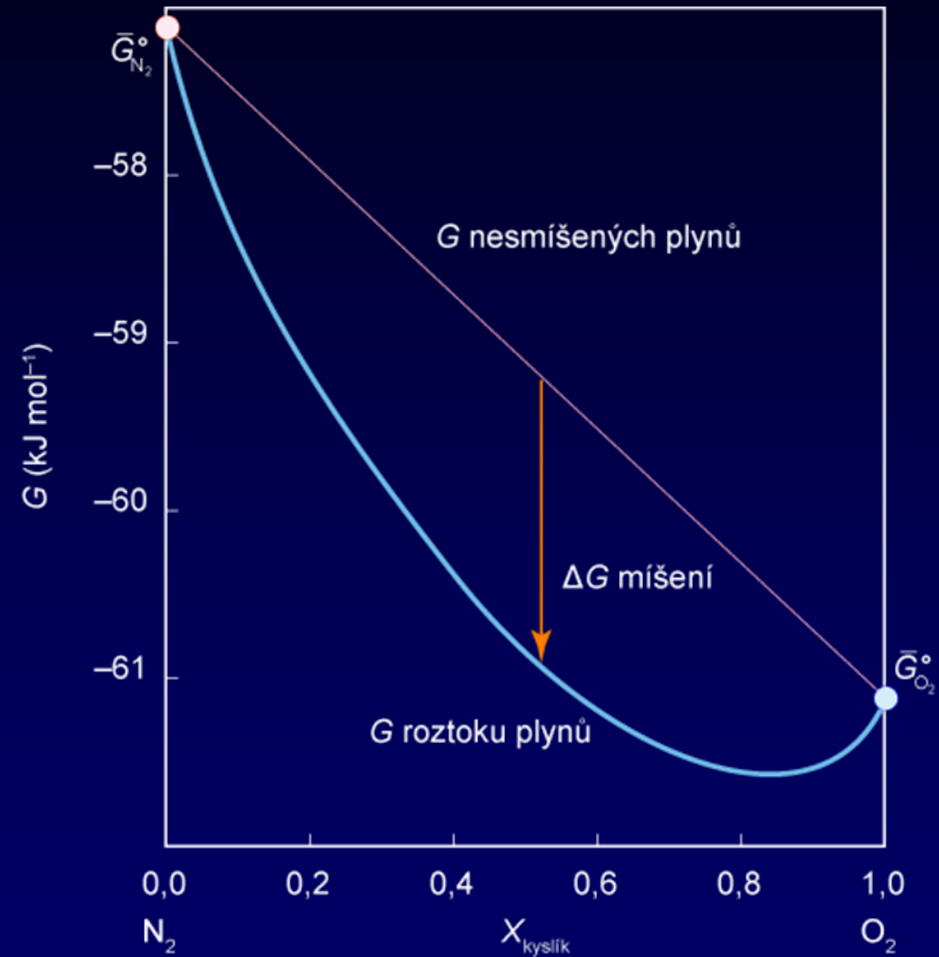
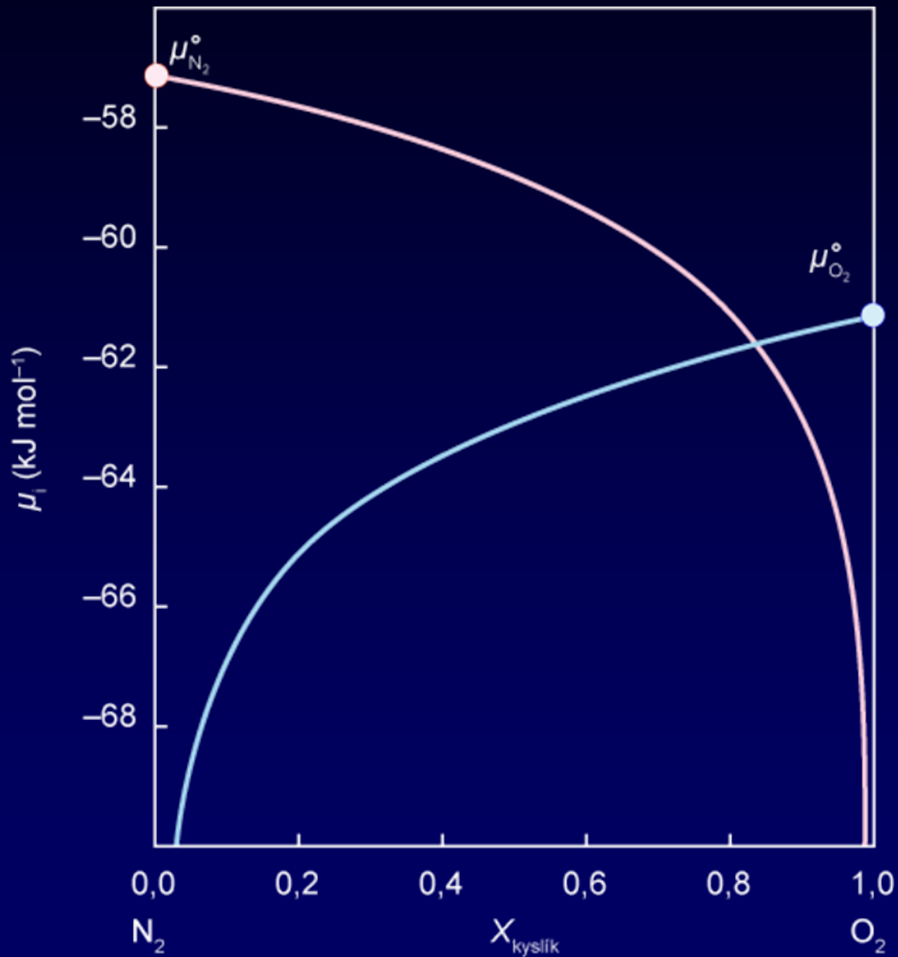
$$\Delta G_{\text{mís}} = nRT (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad 0 < X_A, X_B < 1; \ln X_A, \ln X_B < 0$$

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

# Plynné roztoky

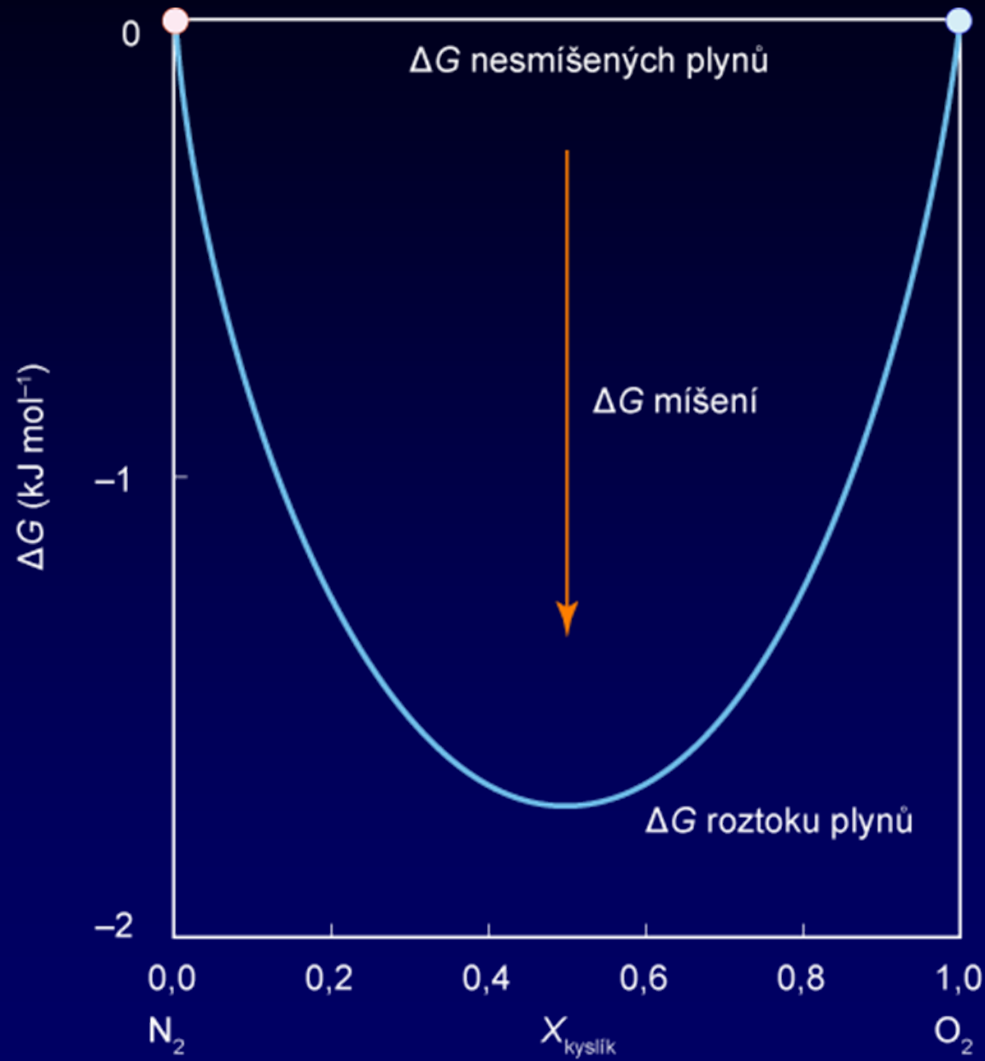
o19a

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



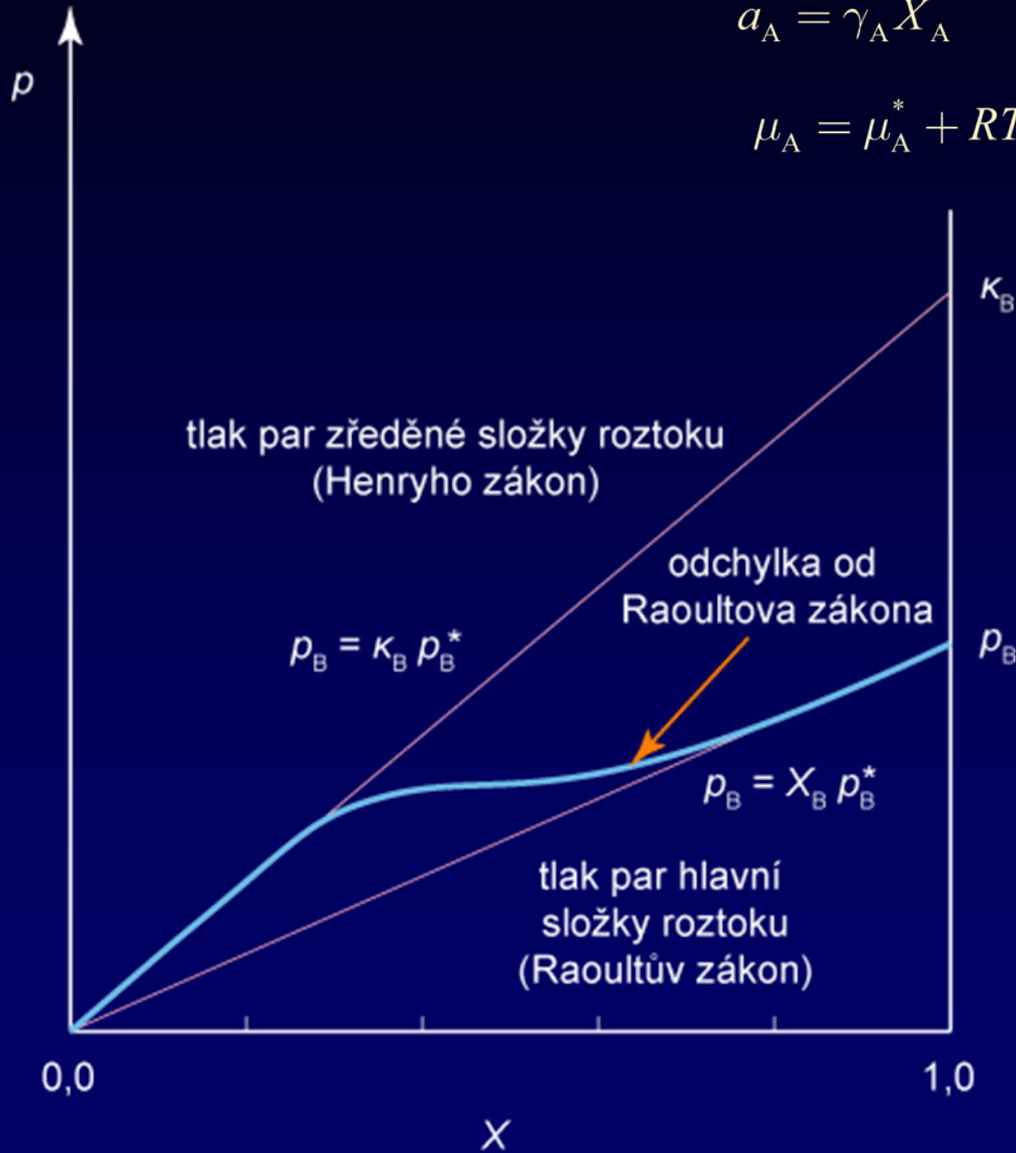
Vznikem roztoku dojde vždy ke snížení chem. potenciálu jednotlivých plynů a tím i ke snížení hodnoty Gibbsovy funkce směsi plynů (dojde k růstu celkové entropie).

# 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  $\mu$  látky A závisí na složení

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

kde  $\mu^\circ$  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.



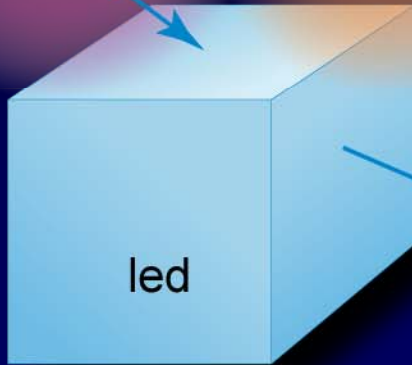
# Porovnání celkových entropií

## Principiální uchopení

skupenské  
teplo tání

$$\Delta S_t = \frac{q_t}{T}$$

$q_t$

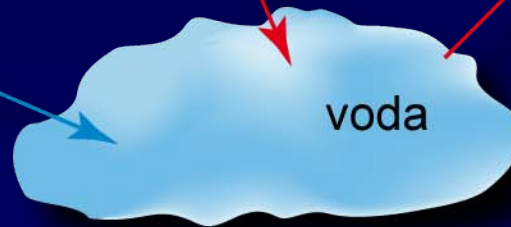


$$S_{\text{celk}} = S_{\text{led}} + \Delta S_t + \Delta S_v$$

skupenské  
teplo varu

$$\Delta S_v = \frac{q_v}{T}$$

$q_v$



$$S_{\text{celk}} = S_{\text{voda}} + \Delta S_v$$

skupenské  
teplo varu

$$\Delta S_v = \frac{q_v}{T}$$

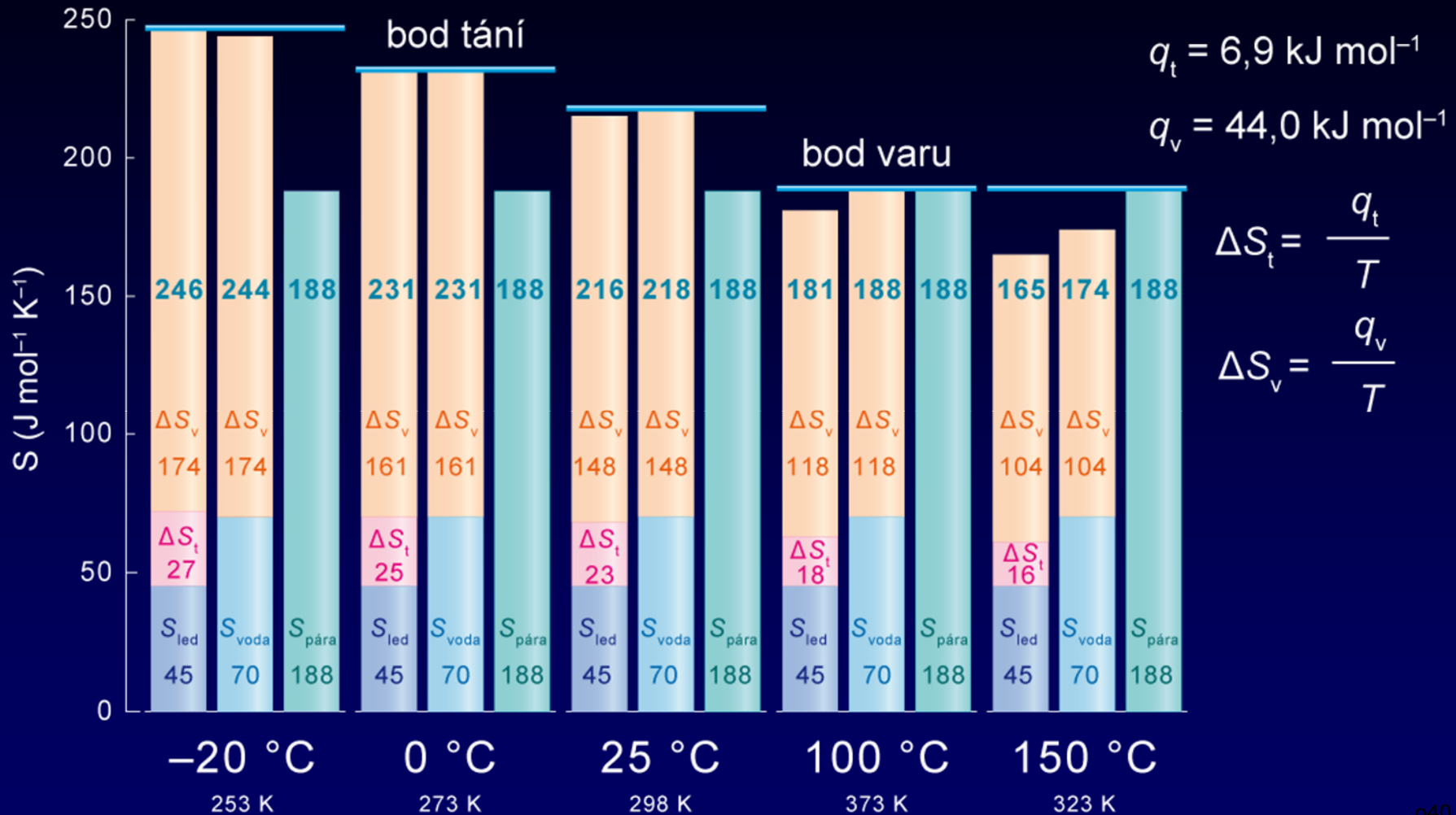
$q_v$

pára

$$S_{\text{celk}} = S_{\text{pára}}$$

Složky entropií systému s H<sub>2</sub>O v různých stavech.

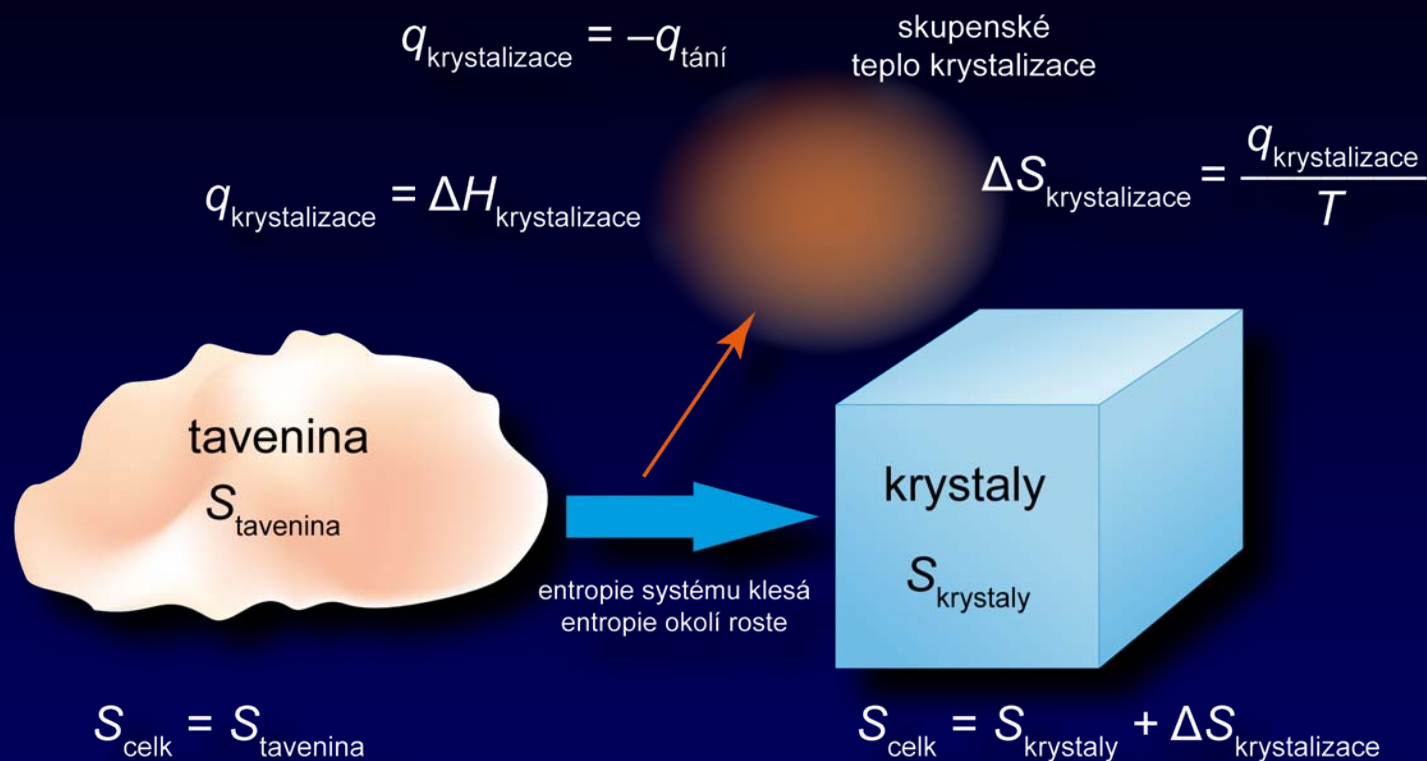
# Celkové entropie systému s H<sub>2</sub>O



Porovnání celkových entropií systému s H<sub>2</sub>O 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

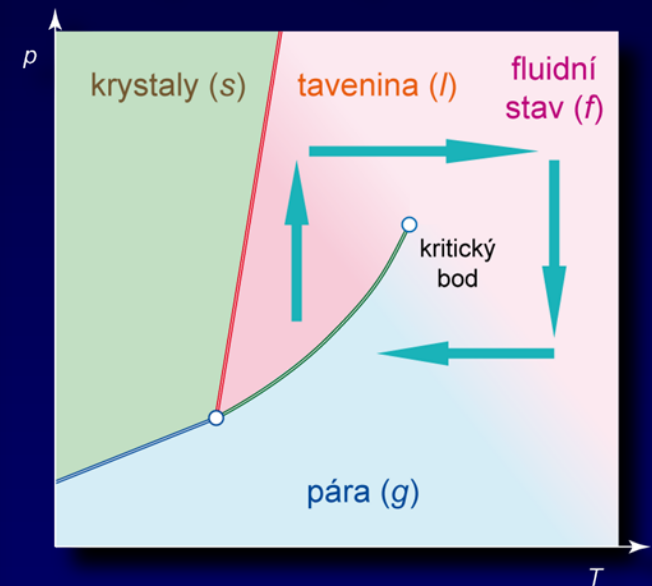
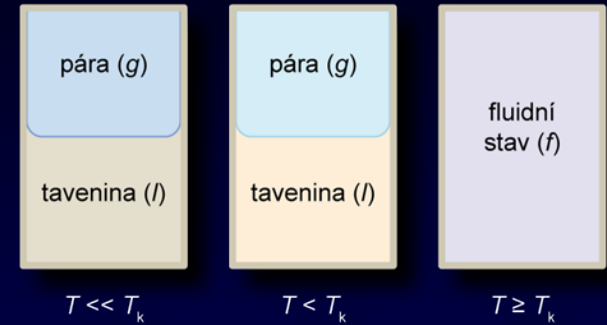
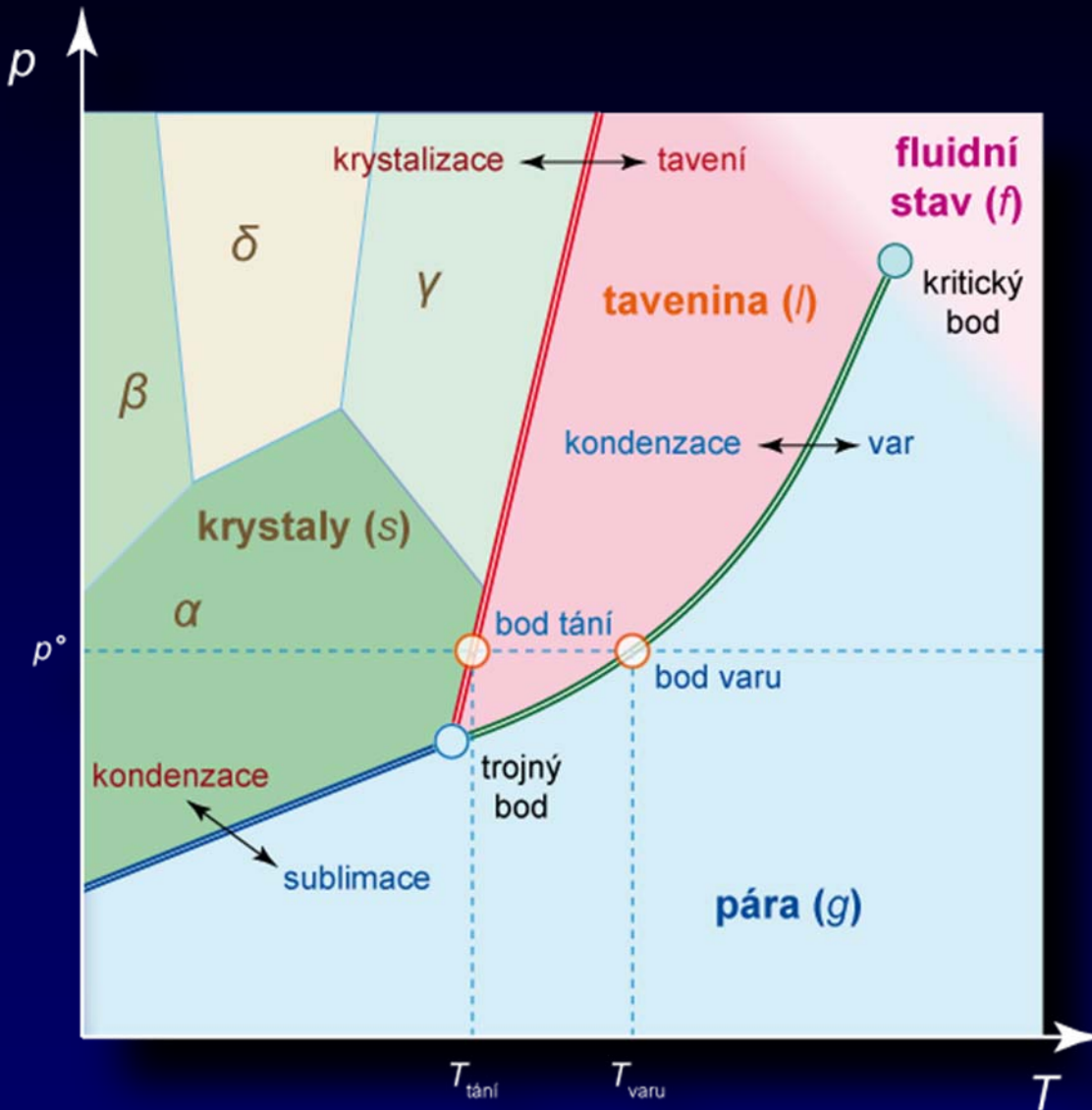
## Příklady

**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  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (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 ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) můžeme popsat pomocí obsahů Al, Si a O prvků (3 složky), nebo pomocí  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$  oxidů (dvě složky) nebo jako obsah složky  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (jedna složka). Volbou bude opět poslední možnost.

# Fázový diagram





# Závislost stability fází a teplotě a tlaku

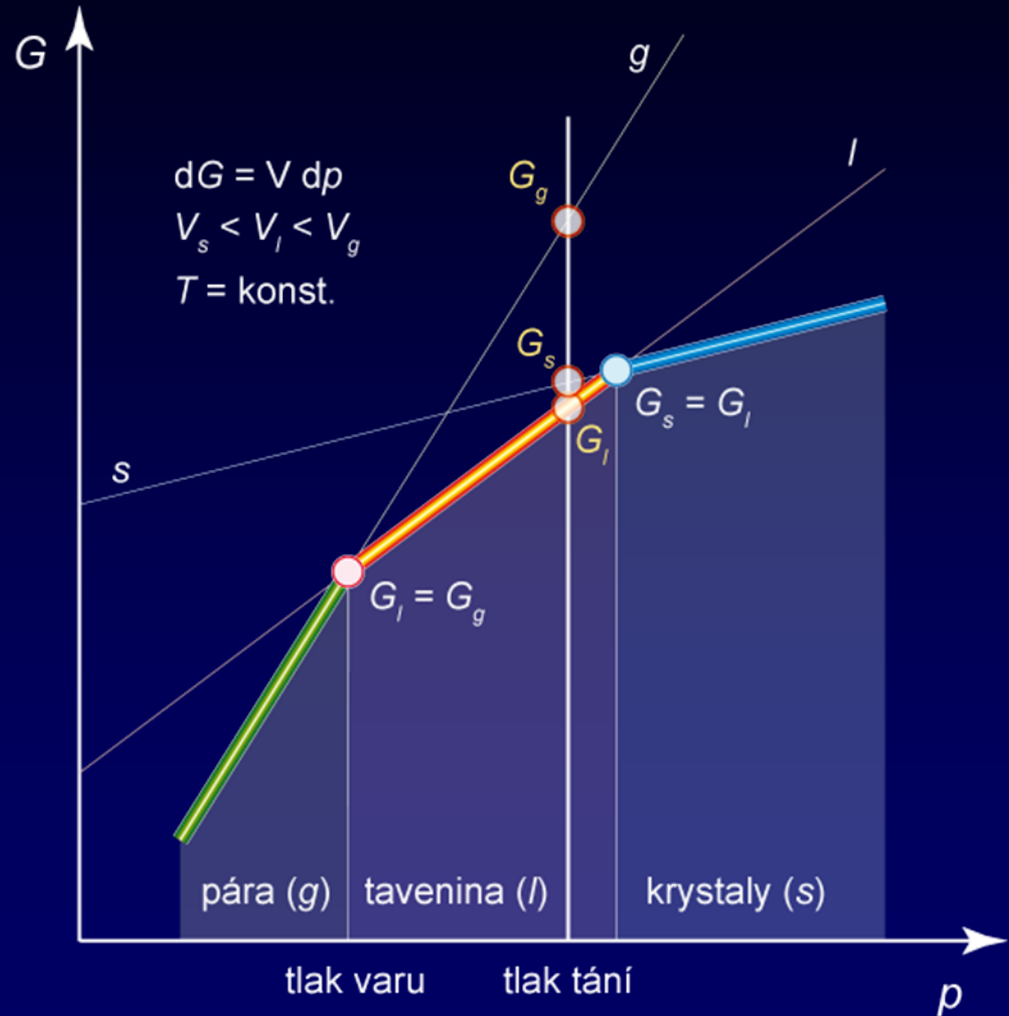
Může se měnit tlak, teplota a složení zůstávají konstantní.

$p$

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

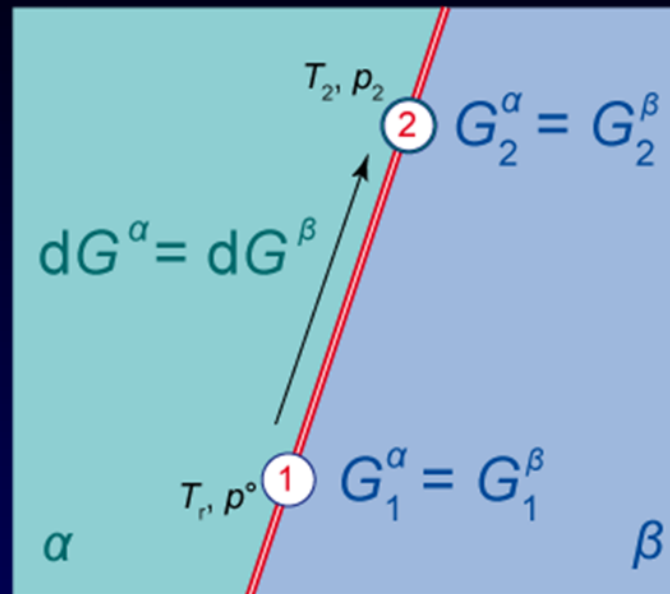
Za rovnováhy v bodě 1 musí platit

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

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

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

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



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

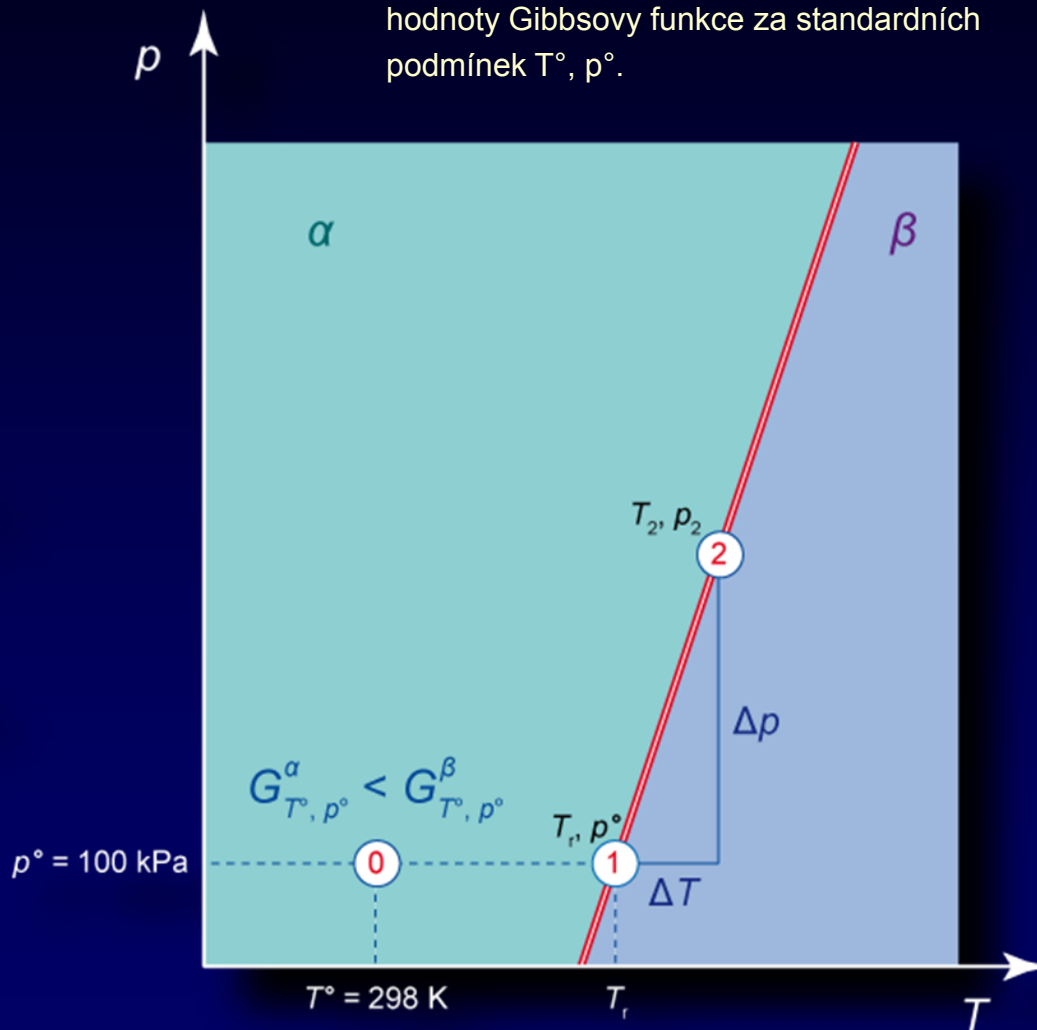
O tom, která fáze leží na levé a která na pravé straně fázové hranice je možné rozhodnout podle hodnoty Gibbsovy funkce za standardních podmínek  $T^\circ, p^\circ$ .

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

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

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

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



e166

e167

e168

e169

# Konstrukce fázového diagramu



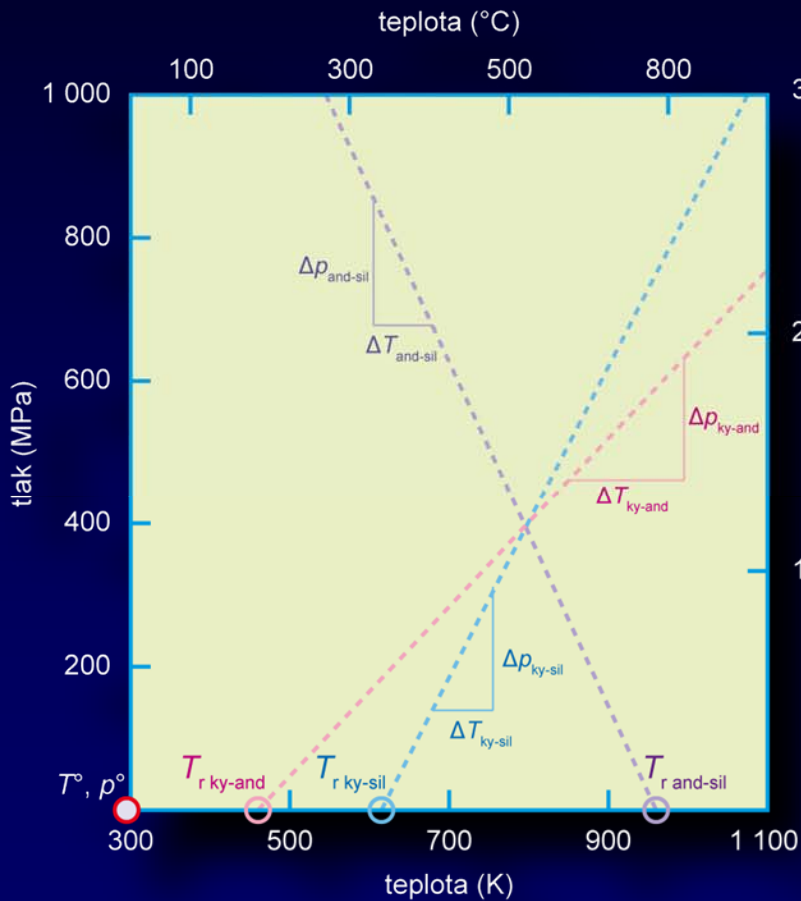
	<i>S</i>	<i>H</i>	<i>G</i>	<i>V</i>	<i>c<sub>p</sub></i>
minerál	kJ/mol K	kJ/mol	kJ/mol	cm <sup>3</sup>	kJ/mol K
kyanit	82,80	-2 593 888	-2 618 563	44,15	121,7
andalusit	91,41	-2 589 921	-2 617 161	51,52	122,7
sillimanit	95,39	-2 586 094	-2 614 521	49,86	122,6

minerál	soustava	koordinace		SPI	H
kyanit	triklinický	Al <sup>VI</sup>	Si <sup>IV</sup>	68	3,60
andalusit	kosočtverečný	Al <sup>VI</sup> Al <sup>V</sup>	Si <sup>IV</sup>	58	3,18
sillimanit	kosočtverečný	Al <sup>VI</sup> Al <sup>IV</sup>	Si <sup>IV</sup>	63	3,23

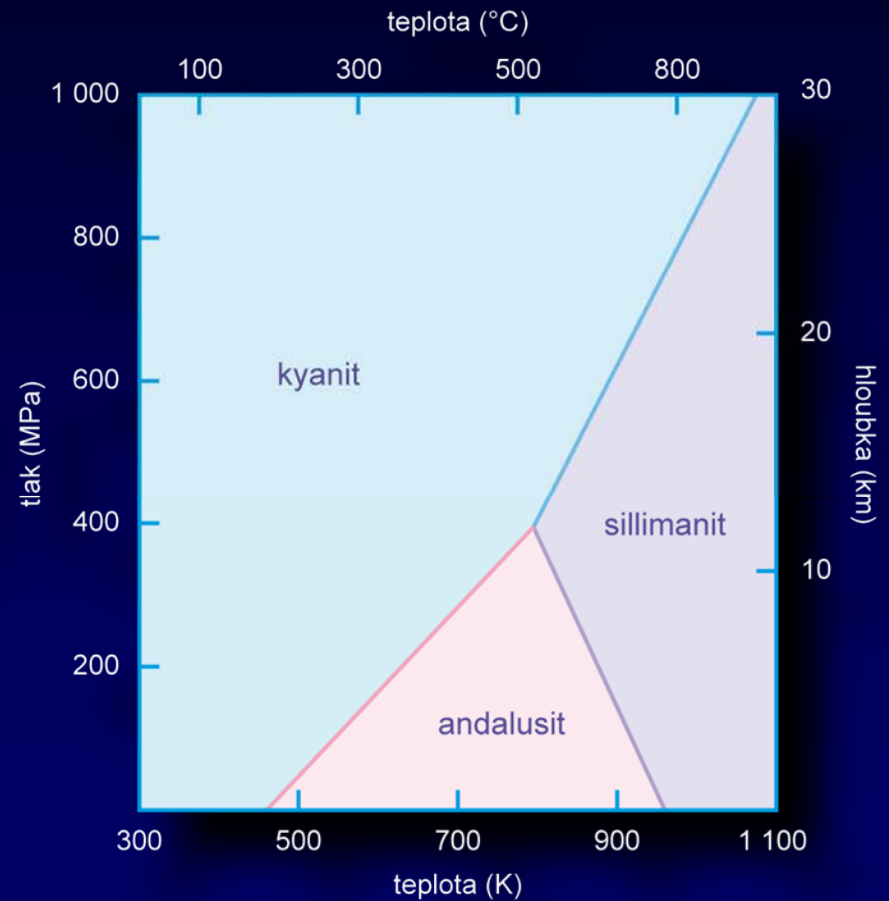
SPI – symmetrical packing index – stupeň zaplnění prostoru aniony

# Konstrukce fázového diagramu

## linie a pole

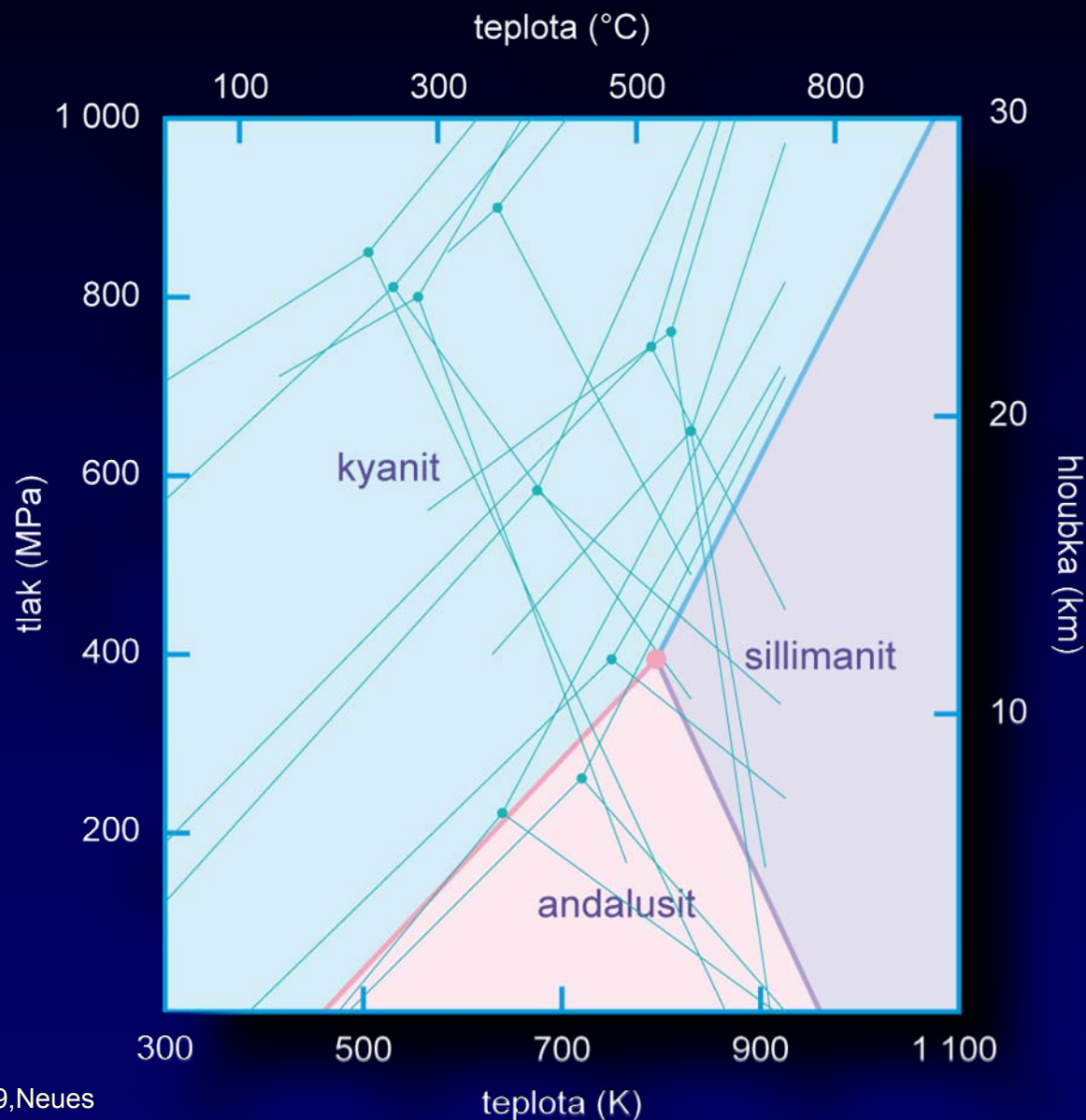


## výsledný diagram



# Konstrukce fázového diagramu

Porovnání výpočtu s experimentálně zjištěnými hodnotami.



# Vícesložkové soustavy s konstantním složením fází

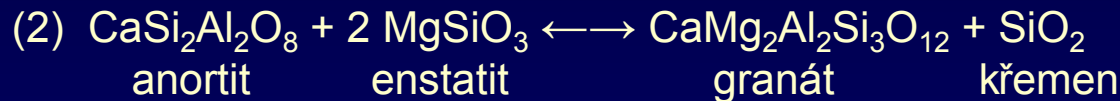
## Fázové přeměny čistých látek

Přeměny bazaltu

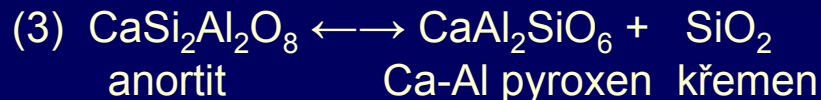
Hranice mezi bazaltem a nízkotlakým granulitem,



hranice mezi nízkotlakým a vysokotlakým granulitem



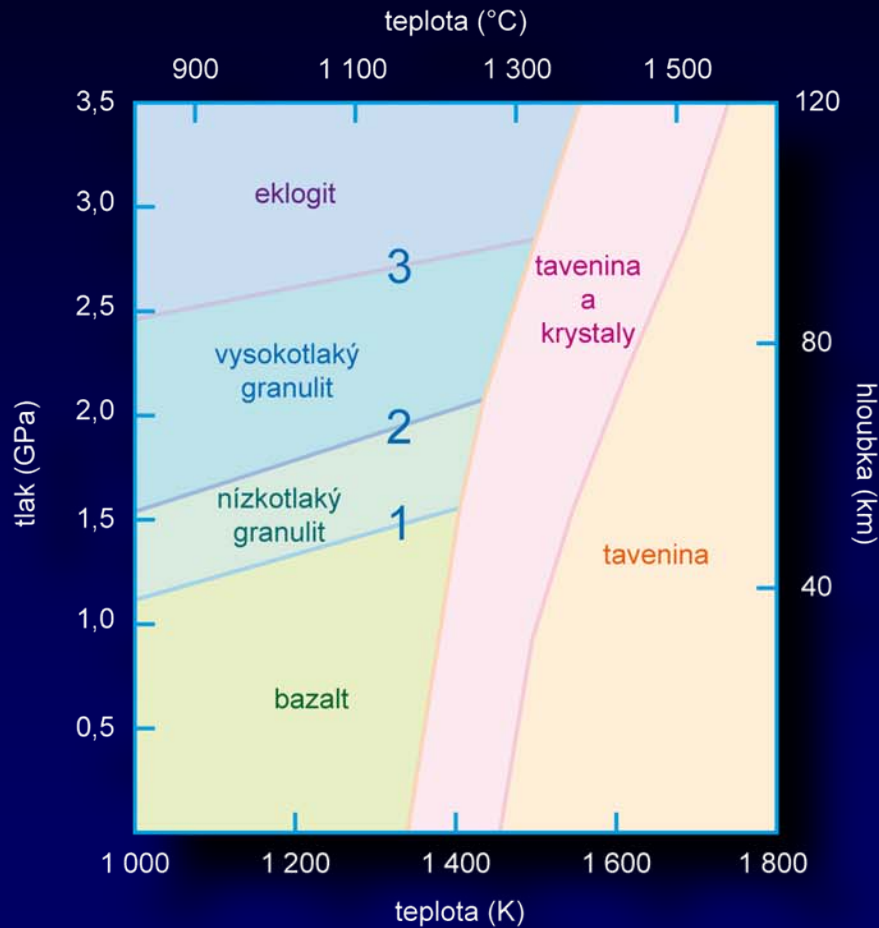
a hranice mezi vysokotlakým granulitem a eklogitem



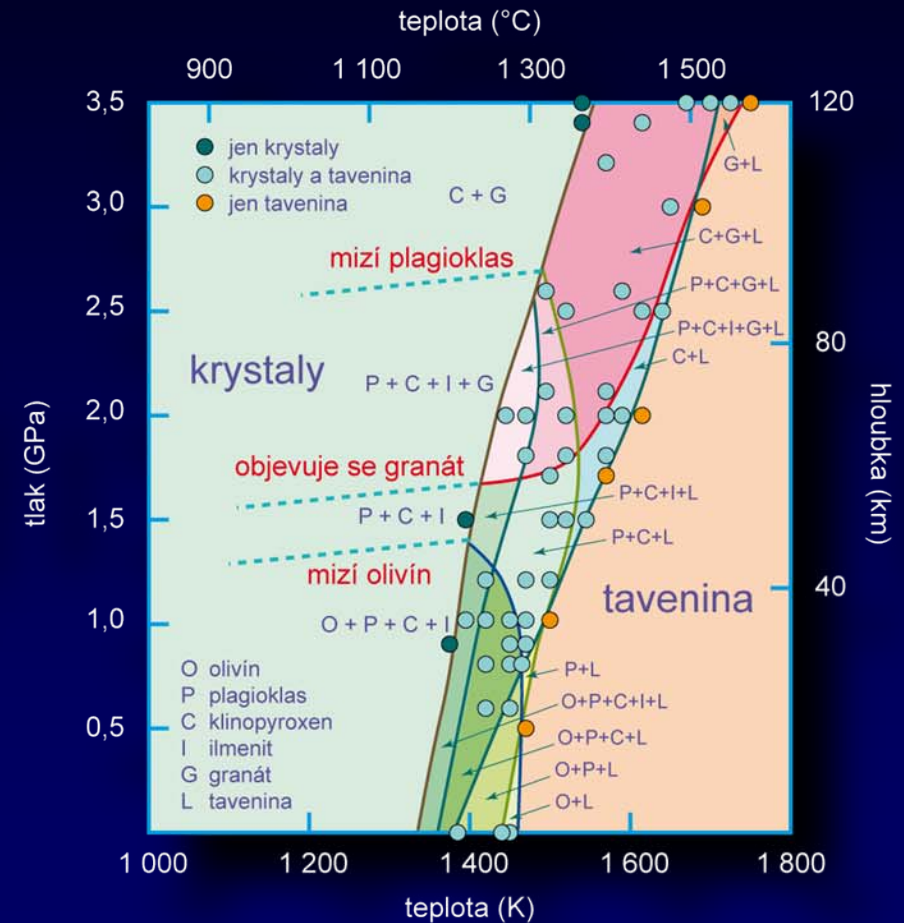
# Konstrukce fázového diagramu

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
- tavení ve vícesložkovém systému
- rozpuštění ve vodě

Ke změnám v hodnotě chemických potenciálů jednotlivých složek a hodnot Gibbsovy funkce jednotlivých fází dochází nejen v důsledku změny teploty a tlaku, ale také v důsledku změny koncentrace složek v některých nebo všech fázích.

Teplota a tlak jsou obvykle určeny zvnějšku systému, koncentrace složek v jednotlivých fázích se může měnit nejen dodáváním složek zvnějšku systému a odvodem složek mimo systém, ale také přechodem složek mezi jednotlivými fázemi.

## Odvození základních vztahů



Pro modelovou reakci, která probíhá při určité teplotě a tlaku, je možné sledovat průběh hodnoty Gibbsovy funkce v závislosti na tom, jak „daleko“ reakce proběhne. Tlak a teplota se v průběhu reakce nemění a proto bude změna hodnoty Gibbsovy funkce v závislosti na teplotě a tlaku nulová. Při modelovém průběhu jsou na začátku v systému přítomny jen čisté výchozí látky A a B, na konci reakce jsou v systému přítomny jen čisté produkty C a D.

Průběh hodnot Gibbsovy funkce v závislosti na tom, jaká část výchozích látek se přeměnila na produkty, zároveň ukazuje, jak se mění celková entropie systému. Podle druhého zákona termodynamiky budou změny v systému směřovat k dosažení nejnižší hodnoty Gibbsovy funkce a tím k dosažení maximální celkové entropie.



K vyjádření stupně přeměny výchozích látek na produkty je možné použít tzv. pokročilost reakce (rozsah reakce), která udává, jakou část cesty systém urazil od výchozích látek k produktům.

na počátku:  $\xi = 0$

na konci:  $\xi = 1$

Změna v zastoupení složek v systému v závislosti na pokročilosti reakce  $\xi$  je pak dána vztahy

$$dn_A = -d\xi$$

$$dn_B = -2d\xi$$

$$dn_C = +3d\xi$$

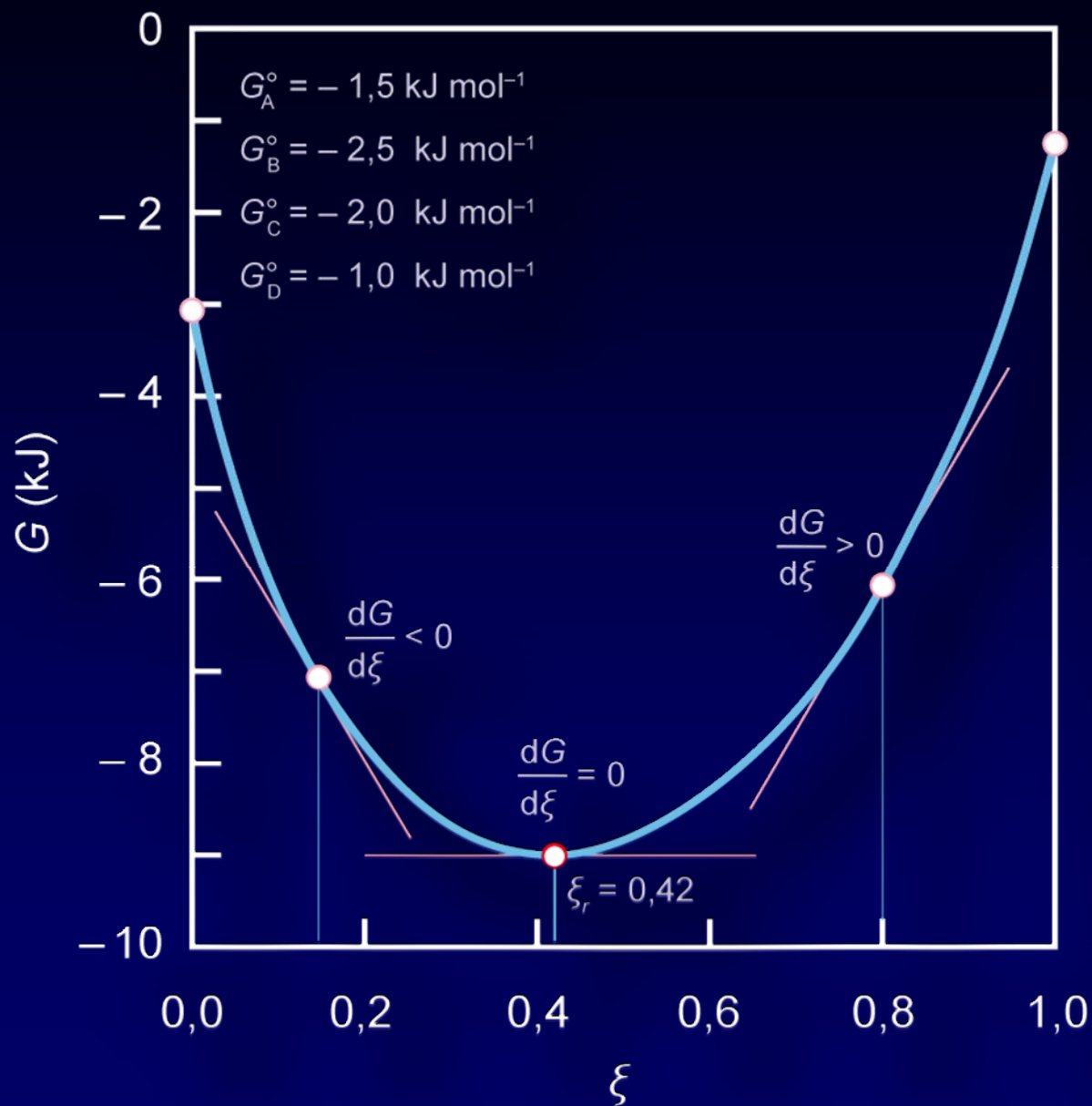
$$dn_D = +2d\xi$$

Hodnota Gibbsovy funkce systému je ve kterémkoliv okamžiku dána součtem hodnoty Gibbsovy funkce jednotlivých složek

$$G_{\text{sys}} = G_A + G_B + G_C + G_D$$



# Závislost Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce



Dosažením za hodnoty Gibbsovy funkce jednotlivých složek

e219

$$G_i = n_i (\mu_i^\circ + RT \ln a_i)$$

do rovnice vyjadřující celkovou hodnotu Gibbsovy funkce systému

e218

$$G_{\text{syst}} = G_A + G_B + G_C + G_D$$

obdržíme

e220

$$G = n_A (\mu_A^\circ + RT \ln a_A) + n_B (\mu_B^\circ + RT \ln a_B) + n_C (\mu_C^\circ + RT \ln a_C) + n_D (\mu_D^\circ + RT \ln a_D)$$

Hodnota Gibbsovy funkce v závislosti na pokročilosti reakce  $\xi$  je pak dána vztahem

e220a

$$G = (n_A^\circ - \xi)(\mu_A^\circ + RT \ln a_A) + (n_B^\circ - 2\xi)(\mu_B^\circ + RT \ln a_B) + \\ + (n_C^\circ + 3\xi)(\mu_C^\circ + RT \ln a_C) + (n_D^\circ + 2\xi)(\mu_D^\circ + RT \ln a_D)$$

e221

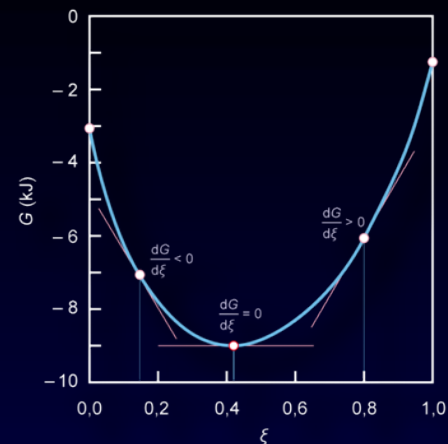
V každém kroku reakce se změní určité množství výchozích složek A a B na produkty C a D. Přitom se změní zastoupení složek tak, že se  $dn_A$  a  $dn_B$  molů složek A a B přemění  $dn_C$  a  $dn_D$  molů produktů. Změnu hodnoty Gibbsovy funkce se změnou počtu molů látek pak lze vyjádřit jako

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

Nahrazením změny počtu molů jednotlivých složek změnou pokročilosti reakce dostáváme

e222

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



obdržíme

e223

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

Hodnota  $dG/d\xi$  představuje směrnici tečny k závislosti hodnoty Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce. Pokud bude tato směrnice záporná, pak dojde dalším pokračováním reakce zleva doprava k poklesu Gibbsovy funkce a reakce bude mít tendenci pokračovat. Pokud bude směrnice kladná, pak by dalším pokračováním reakce hodnota Gibbsovy funkce systému rostla. Reakce bude mít naopak tendenci probíhat zprava doleva.

Minima Gibbsovy funkce a tedy rovnováhy bude dosaženo v bodě, kdy bude mít tato směrnice nulovou hodnotu.

e224

$$\frac{dG}{d\xi} < 0 \quad \text{zleva doprava} \qquad \frac{dG}{d\xi} > 0 \quad \text{zprava doleva}$$

e225

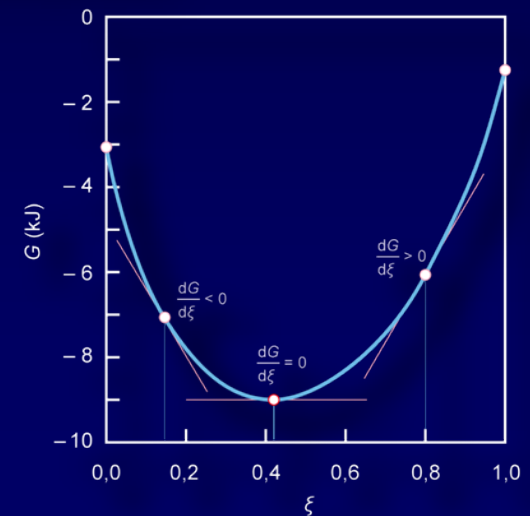
e226

$$\frac{dG}{d\xi} = 0 \quad \text{rovnováha}$$

Směrnice závislosti hodnoty Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce se označuje jako reakční Gibbsova funkce  $\Delta G_r$

e227

$$\Delta G_r = \frac{dG}{d\xi} = 3\mu_C + 2\mu_D - \mu_A - 2\mu_B$$



Dosazením za chemické potenciály a další úpravou

$$e228 \quad \Delta G_r = 3(\mu_C^\circ + RT \ln a_C) + 2(\mu_D^\circ + RT \ln a_D) - (\mu_A^\circ + RT \ln a_A) - 2(\mu_B^\circ + RT \ln a_B)$$

$$e229 \quad \Delta G_r = 3\mu_C^\circ + 2\mu_D^\circ - \mu_A^\circ - 2\mu_B^\circ + 3RT \ln a_C + 2RT \ln a_D - RT \ln a_A - 2RT \ln a_B$$

$$e229a \quad \Delta G_r = 3G_C^\circ + 2G_D^\circ - G_A^\circ - 2G_B^\circ + 3RT \ln a_C + 2RT \ln a_D - RT \ln a_A - 2RT \ln a_B$$

$$e230 \quad \Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln a_C^3 + RT \ln a_D^2 - RT \ln a_A - RT \ln a_B^2$$

$$e231 \quad \Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2}$$

$$e232 \quad \Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q$$

$\Delta G_r^\circ$  je standardní Gibbsova reakční funkce (nebo standardní hodnota reakční Gibbsovy funkce) a je rovna rozdílu standardních hodnot Gibbsovy funkce látek na pravé straně a látek na levé straně chemické reakce. Koeficient  $Q$  se označuje jako reakční kvocient a je roven součinu okamžitých aktivit (koncentrací) látek na pravé straně umocněných na příslušné koeficienty, děleného součinem aktivit (koncentrací) látek na levé straně umocněných na příslušné koeficienty.

$$e233 \quad \Delta G_r^\circ = 3G_C^\circ + 2G_D^\circ - G_A^\circ - 2G_B^\circ \quad Q = \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2}$$

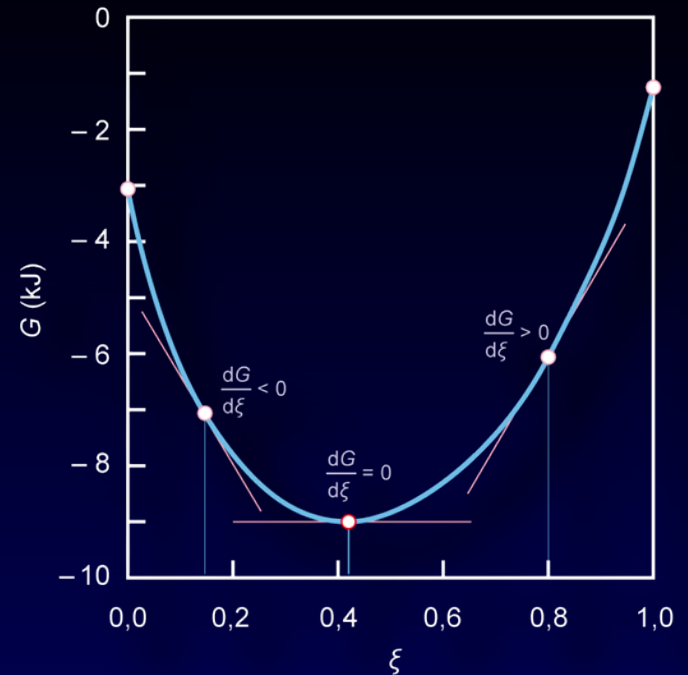
e234

Za rovnováhy

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G_r = 0$$

$$0 = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2} = \Delta G_r^\circ + RT \ln K$$

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



## Význam

Za rovnováhy je reakční Gibbsova funkce rovna nule, systém má tendenci v tomto stavu s nejnižší hodnotou Gibbsovy funkce setrvávat. Reakční kvocient  $Q$  se za těchto podmínek stává rovnovážnou konstantou  $K$ . Rovnovážná konstanta je jednoznačně určena rozdílem standardních hodnot Gibbsovy funkce látek, které se zúčastňují reakce.

Tento klíčový vztah platí pro jakékoliv přeměny, jejichž výsledkem je změna koncentrací některých nebo všech složek systému. V podstatě změny hodnoty Gibbsovy funkce systému není samotné „spojování“ a „rozpojování“ složek systému (atomů, iontů, molekul), ale změna jejich koncentrací v důsledku tohoto „spojování“ a „rozpojování“, tedy změna zředění a s tím spojená změna Gibbsovy funkce příslušné složky v podobě členu  $RT \ln a$ .

Pokud by modelová reakce neprobíhala v prostředí, kde alespoň některé složky vytvářejí roztok – nedocházelo by ke změně koncentrace, hodnoty Gibbsovy funkce by zůstávaly konstantní. Za daných podmínek teploty a tlaku by dostala jednoznačně přednost kombinace látek, které mají při dané teplotě a tlaku nižší hodnotu Gibbsovy funkce (A a B nebo C a D). Jen změnou vnějších podmínek (teploty, tlaku nebo obou) lze dosáhnout stavu, kdy mohou být uvedené látky ve vzájemné rovnováze. V případě, že dané látky vytvářejí roztok, pak může systém dosáhnout minima Gibbsovy funkce i vnitřními změnami v systému změnou koncentrace složek v důsledku chemických reakcí, rozpouštění nebo tavení a krystalizace.

# Závislost rovnovážné konstanty na teplotě

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

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{d}{dT} \left( \frac{-\Delta G_r^\circ}{RT} \right)$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \left[ \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta G_r^\circ}{T} \right) \right]$$

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$$

Gibbsova-Helmholtzova rovnice

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R} \left( \frac{\Delta H_r^\circ}{T^2} \right)$$

$$d \ln K = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Uvedený vztah ukazuje, jak se změní rovnovážná konstanta  $K$  (přesněji  $\ln K$ ), když se změní teplota o hodnotu  $dT$ . Hodnota  $\Delta H_r^\circ$  je standardní reakční entalpie - rozdíl entalpií látek na pravé a levé straně reakce.

# Závislost rovnovážné konstanty na teplotě

Pokud známe hodnotu rovnovážné konstanty při nějaké teplotě (většinou při teplotě  $T^\circ$ ), pak ji snadno zjistíme při jiné teplotě  $T$

$$\int_{K_{T^\circ}}^{K_T} d \ln K = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \int_{T^\circ}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln K_T - \ln K_{T^\circ} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

$$\ln \frac{K_T}{K_{T^\circ}} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)$$

$$K_T = K_{T^\circ} e^{-\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)}$$

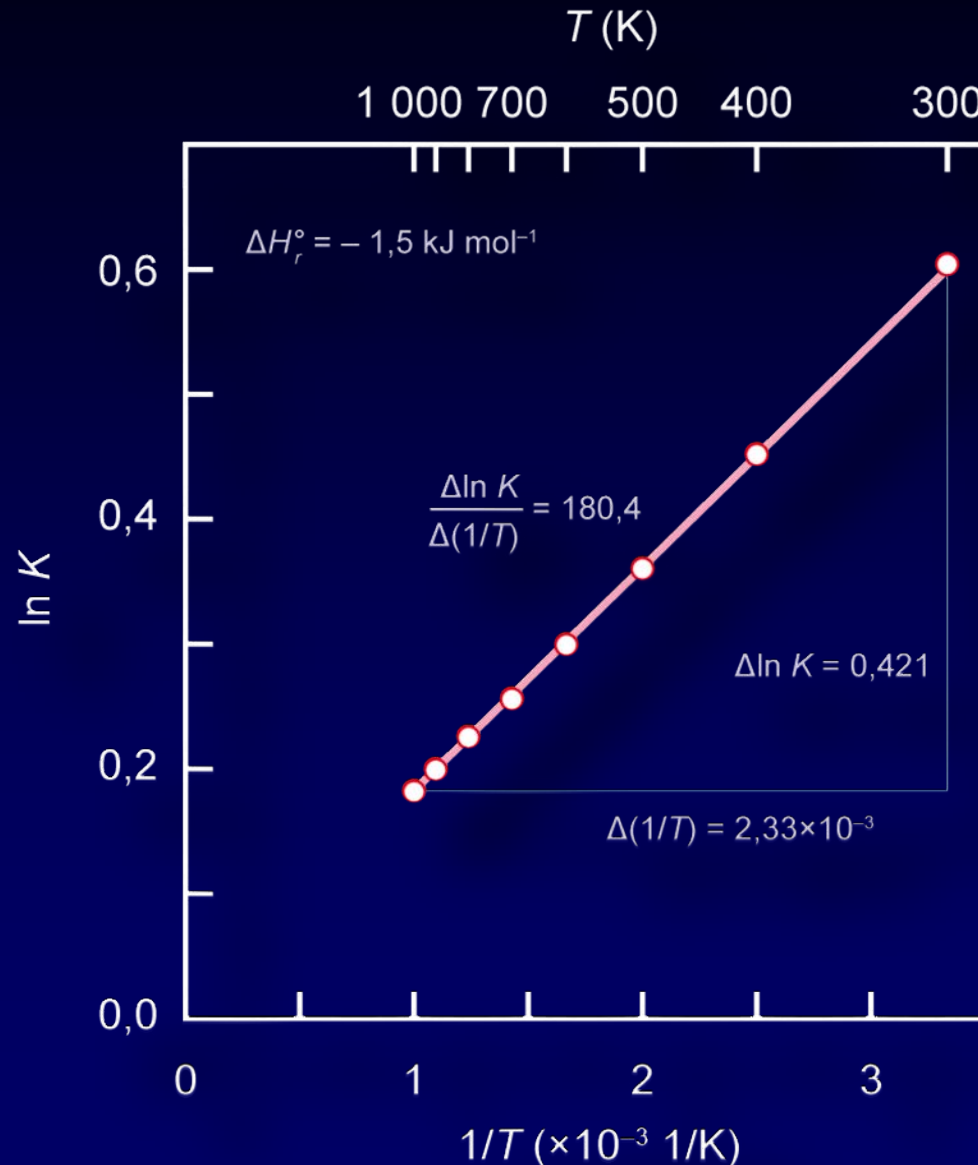
Pokud neznáme reakční entalpii, můžeme ji naopak zjistit z měření závislosti rovnovážné konstanty na teplotě. Reakční entalpie je součástí výrazu pro směrnici v závislosti

$$\frac{d \ln K_T}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R}$$

# Závislost rovnovážné konstanty na teplotě

e247

$$\frac{d \ln K_T}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_r^\circ}{R}$$





# Souhrn

Jakmile se v průběhu změn může měnit složení jedné (nebo více) z reagujících fází, může systém dosáhnout rovnováhy (minima Gibbsovy funkce, maximální celkové entropie) nejen změnou teploty a tlaku, ale také změnou složení této fáze (těchto fází). Vztah mezi minimem Gibbsovy funkce a složením fáze (fází) pak lze vyjádřit pomocí rovnovážné konstanty

e237

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

kde  $\Delta G_r^\circ$  je standardní reakční Gibbsova funkce. Např. pro reakci  $A + 2B \rightleftharpoons 3C + 2D$  bude mít tvar

e233

$$\Delta G_r^\circ = 3G_C^\circ + 2G_D^\circ - G_A^\circ - 2G_B^\circ$$

a  $K$  je rovnovážná konstanta. Pro stejnou reakci bude mít tvar

e253

$$K = \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2}$$

Rovnovážná konstanta není závislá na tlaku, na teplotě závisí podle vztahu

e246

$$K_T = K_{T^\circ} e^{-\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)}$$

# Konstrukce fázových diagramů

V principu existují tři typy systémů, jejichž složky jsou:

1. V kapalně fázi neomezeně mísitelné, bez vzniku pevné fáze – v systému je přítomen jen roztok
2. V kapalně fázi neomezeně mísitelné (vytvářejí roztok), v pevné fázi se nemísí – v systému jsou přítomny roztok a čisté pevné fáze
3. Neomezeně mísitelné v kapalně i pevně fázi (vytvářejí kapalně a pevně roztok) – v systému přítomny dvě fáze – pevně a kapalně roztok
4. Omezeně mísitelné – především v pevně fázi, zřídka i v kapalně fázi

Ostatní situace jsou kombinací předchozích případů.

# Konstrukce fázových diagramů

## Dvousložkový systém neomezeně mísitelný v kapalně fázi a nemísitelný v pevné fázi

Podle podmínek tj. celkového složení systému, teploty a tlaku mohou být v systému přítomny jedna fáze (tavenina), dvě fáze (krystaly a tavenina nebo dvě pevné fáze) a nebo tři fáze (tavenina a dvě pevné fáze).



$$\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$$

$$\mu_{A(s)}^{\circ} - S_{A(s)}^{\circ} (T - T^{\circ}) = \mu_{A(l)}^{\circ} - S_{A(l)}^{\circ} (T - T^{\circ}) + RT \ln X_{A(l)}$$

$$\mu_{A(s)}^T = \mu_{A(l)}^T + RT \ln X_{A(l)}$$

$$\ln K_T = -\frac{\Delta G_r^T}{RT}$$

$$K_T = \frac{X_{A(l)}}{X_{A(s)}} = X_{A(l)}$$

# Dvousložkový systém neomezeně mísitelný v kapalně fázi a nemísitelný v pevné fázi

V závislosti na teplotě

$$K_{T_2} = K_{T_1} e^{-\frac{\Delta H_A^{\bar{l}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Při bodu tání je v rovnováze čistá tavenina dané složky s čistými krystaly složky

$$K_{T_i} = X_{A(l)} = 1$$

$$K_T = e^{-\frac{\Delta H'_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_A} \right)}$$

Při jiné teplotě platí pro složení taveniny v rovnováze s čistými krystaly vztah

$$K_T = X_{A(l)} = e^{-\frac{\Delta H'_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_A} \right)}$$

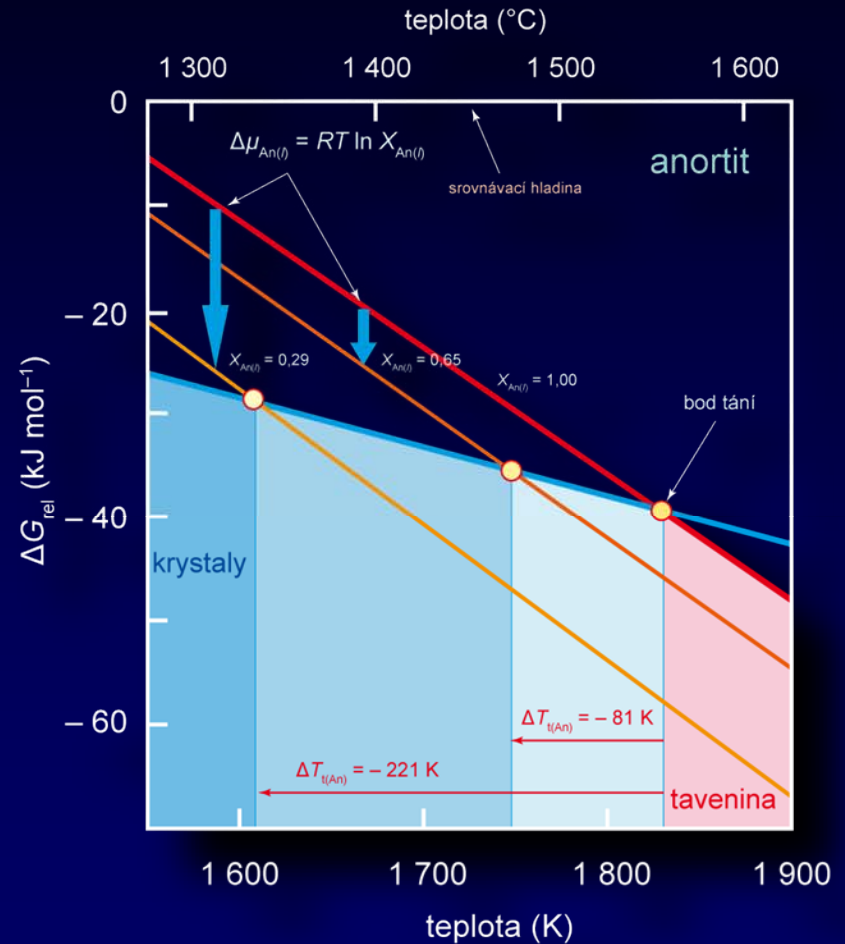
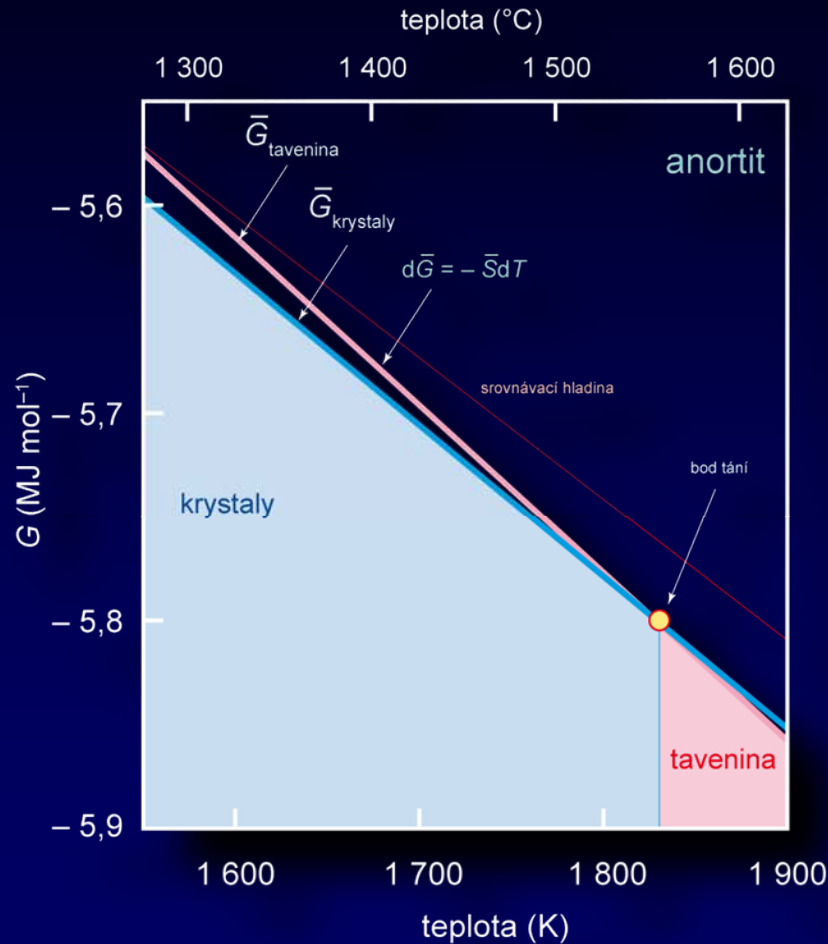
nebo naopak při určitém složení taveniny může být tavenina v rovnováze s čistými krystaly při teplotě

$$T = \frac{\Delta H'_A T'_A}{\Delta H'_A - RT'_A \ln X_{A(l)}}$$

# Diopsid-anortit

Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) a anortit ( $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ ) vytvářejí homogenní taveninu, v krystalické fázi se nemísí a složky krystalizují jako čisté.

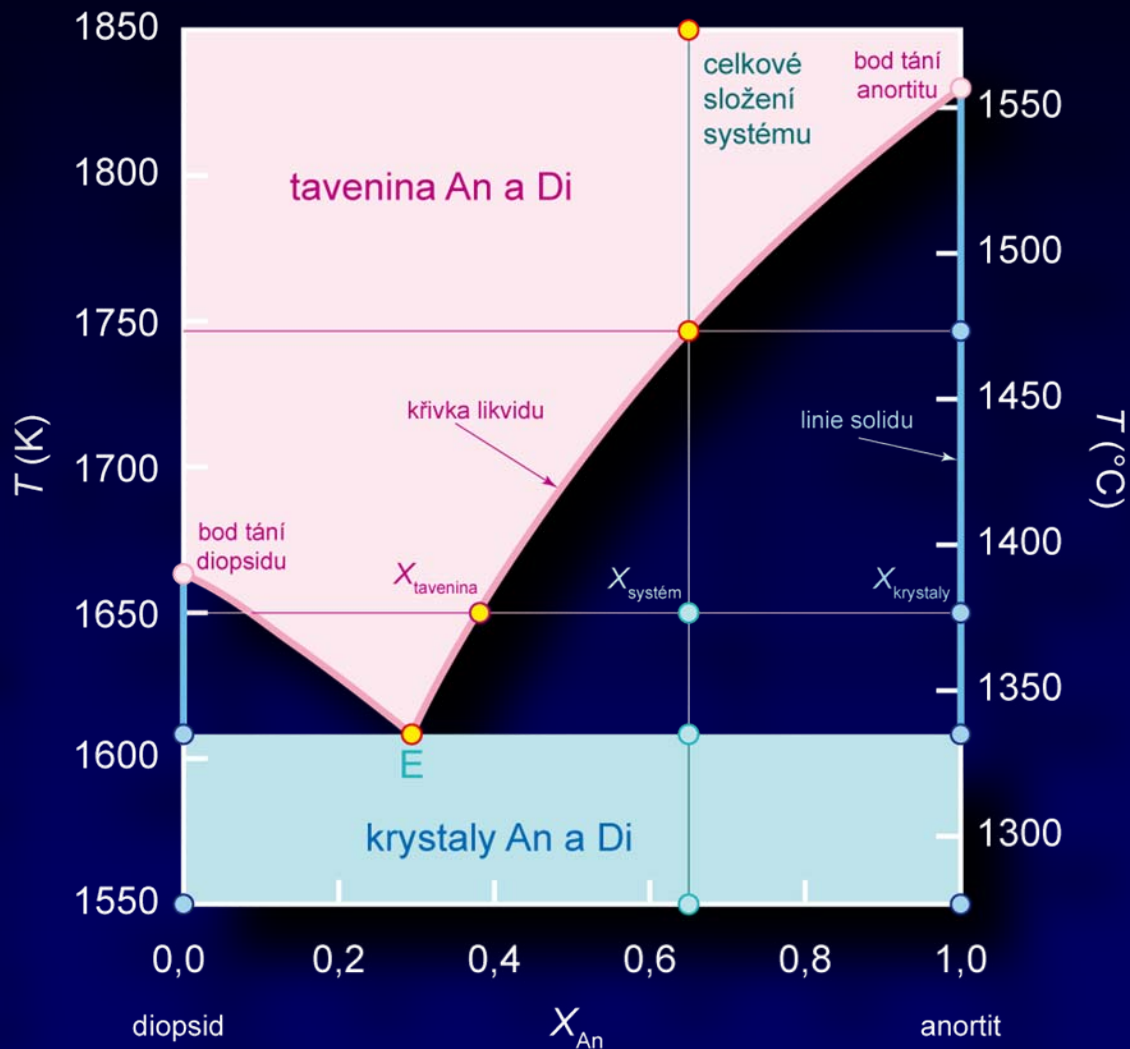
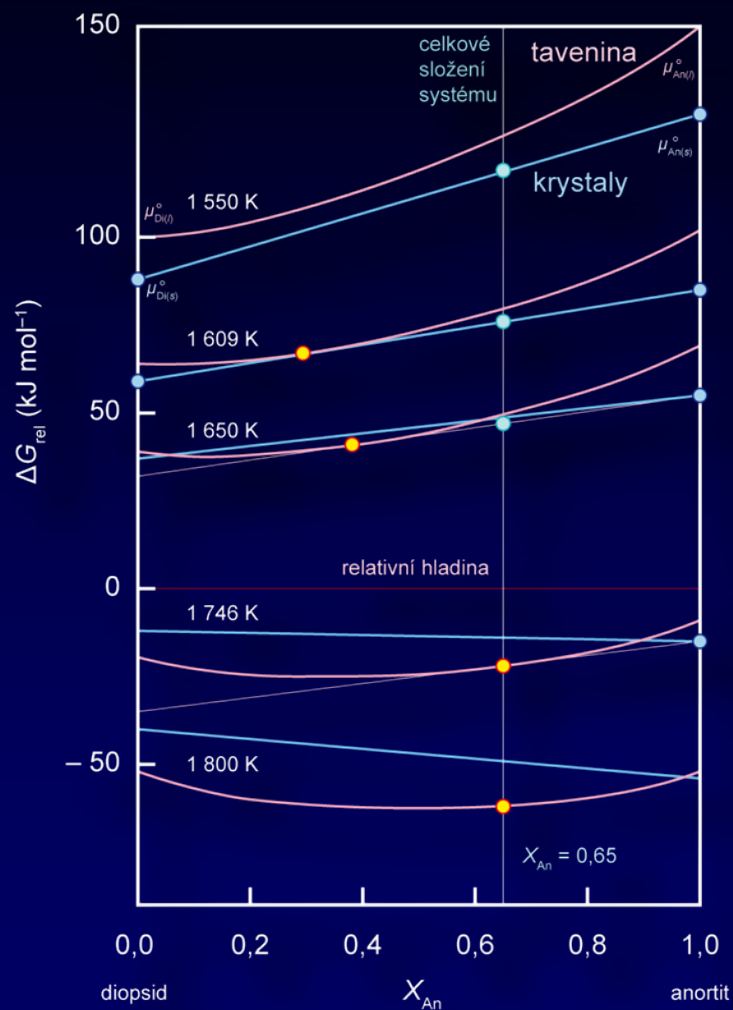
Závislost Gibbsovy funkce anortitu a jeho taveniny na teplotě



Gibbsova funkce taveniny závisí kromě teploty i na složení. Zředění způsobuje pokles Gibbsovy funkce pro anortitovou složku o hodnotu  $RT \ln X_{\text{An}(l)}$ .

# Diopsid-anortit

Závislost Gibbsovy funkce systému diopsid-anortit na složení a teplotě (krystaly a tavenina) a fázový diagram.



Ze závislosti rovnovážné konstanty na teplotě je možné přímo vypočítat složení taveniny, která je v rovnováze s krystaly (zároveň je to stav s minimální hodnotou Gibbsovy funkce systému).

# Diopsid-anortit

Linie likvidu

$$X_{\text{An}(l)} = e^{-\frac{\Delta H'_{\text{An}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{An}}} \right)}$$

$$X_{\text{Di}(l)} = e^{-\frac{\Delta H'_{\text{Di}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{Di}}} \right)}$$

e265

e266

V eutektiku musí platit

$$X_{\text{An}(l)} = 1 - X_{\text{Di}(l)}$$

e266a

$$e^{-\frac{\Delta H'_{\text{An}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{An}}} \right)} = 1 - e^{-\frac{\Delta H'_{\text{Di}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{Di}}} \right)}$$

e266b

Složení systému při 1650 K

$$X_{\text{An}(l)} = 0,38$$

$$X_{\text{An}(s)} = 1,00$$

e266c

$$X_{\text{An}(\text{syst})} = 0,65$$

e266d

$$M_{\text{krystaly}} = \frac{S}{C} \quad M_{\text{tavenina}} = \frac{L}{C}$$

e266e

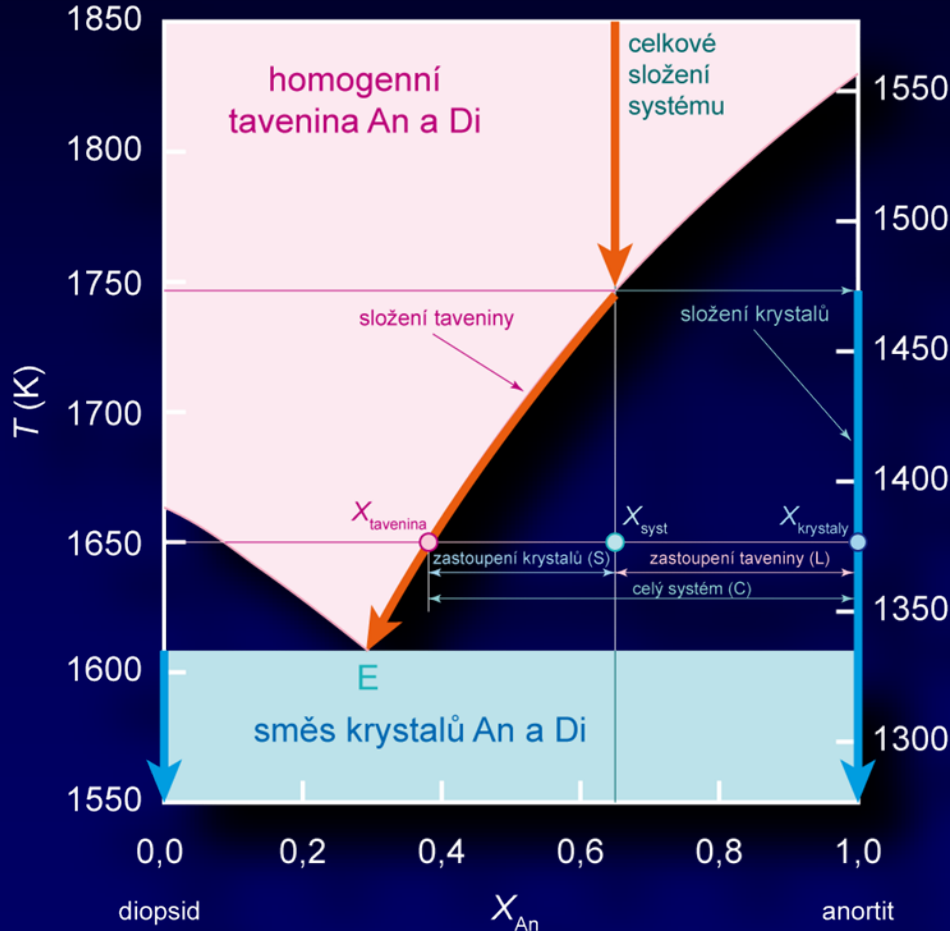
e266f

Kontrola

e266g

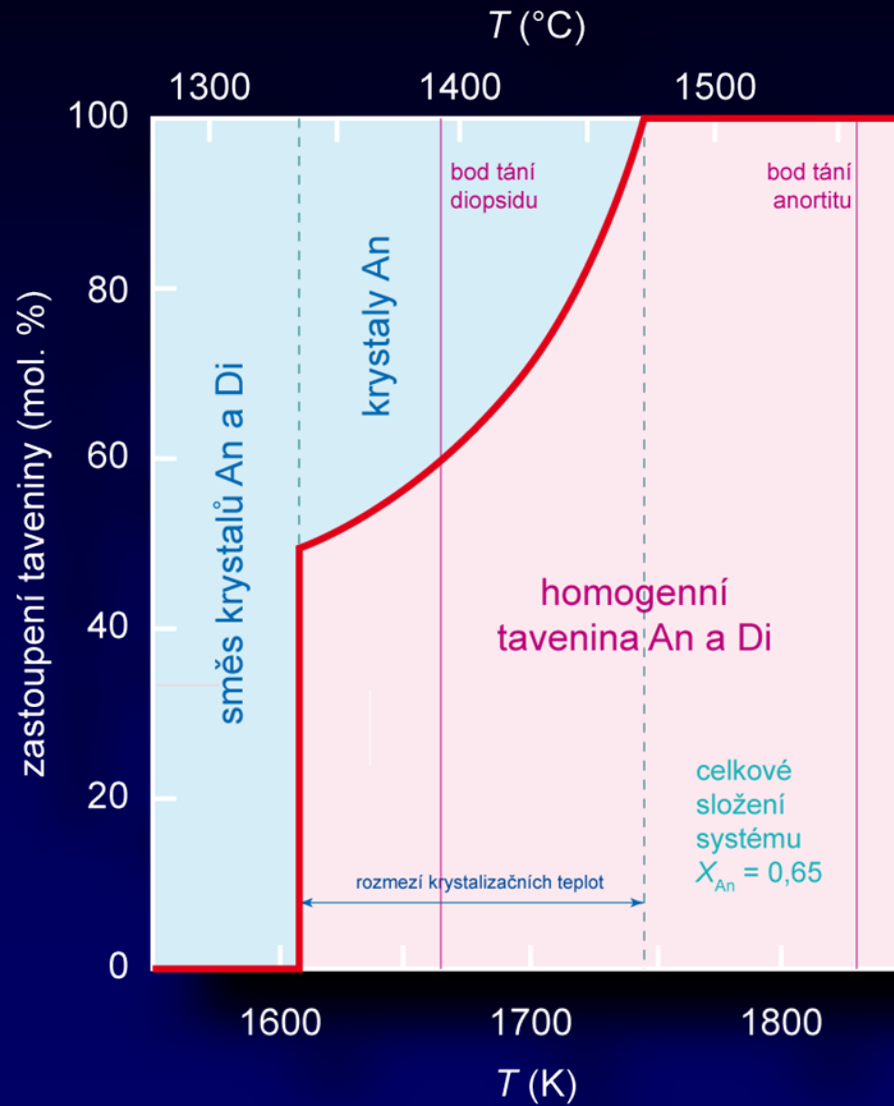
$$X_{\text{An}(\text{syst})} = M_{\text{tavenina}} X_{\text{An}(l)} + M_{\text{krystaly}} X_{\text{An}(s)}$$

e266h



# Diopsid-anortit

Krystalizační cesta





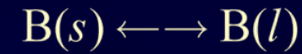
# Konstrukce fázových diagramů

## Dvousložkový systém neomezeně mísitelný v kapalně i pevné fázi

Podle podmínek tj. celkového složení systému, teploty a tlaku mohou být v systému přítomny jedna fáze (tavenina nebo krystaly) nebo dvě fáze (krystaly a tavenina).



$$\mu_{A(s)} = \mu_{A(l)}$$



$$\mu_{B(s)} = \mu_{B(l)}$$

$$\bar{G}_{A(s)}^{\circ} - \bar{S}_{A(s)}^{\circ} (T - T^{\circ}) + RT \ln X_{A(s)} = \bar{G}_{A(l)}^{\circ} - \bar{S}_{A(l)}^{\circ} (T - T^{\circ}) + RT \ln X_{A(l)}$$

$$\bar{G}_{B(s)}^{\circ} - \bar{S}_{B(s)}^{\circ} (T - T^{\circ}) + RT \ln X_{B(s)} = \bar{G}_{B(l)}^{\circ} - \bar{S}_{B(l)}^{\circ} (T - T^{\circ}) + RT \ln X_{B(l)}$$

$$\bar{G}_{A(s)}^T + RT \ln X_{A(s)} = \bar{G}_{A(l)}^T + RT \ln X_{A(l)}$$

$$\bar{G}_{B(s)}^T + RT \ln X_{B(s)} = \bar{G}_{B(l)}^T + RT \ln X_{B(l)}$$

$$\ln K_A^T = -\frac{\Delta G_A^T}{RT}$$

$$\ln K_B^T = -\frac{\Delta G_B^T}{RT}$$

$$K_A^T = \frac{X_{A(l)}}{X_{A(s)}}$$

$$K_B^T = \frac{X_{B(l)}}{X_{B(s)}}$$

# Dvousložkový systém neomezeně mísitelný v kapalně i pevné fázi

V závislosti na teplotě

$$K_A^T = K_A^{T_i} e^{-\frac{\Delta H'_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_A} \right)} \quad K_B^T = K_B^{T_i} e^{-\frac{\Delta H'_B}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_B} \right)}$$

Při bodu tání je v rovnováze čistá tavenina dané složky s čistými krystaly složky

$$K_A^{T_i} = \frac{X_{A(l)}}{X_{A(s)}} = 1 \quad K_B^{T_i} = \frac{X_{B(l)}}{X_{B(s)}} = 1$$

$$K_A^T = \frac{X_{A(l)}}{X_{A(s)}} = e^{-\frac{\Delta H'_A}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_A} \right)} \quad K_B^T = \frac{X_{B(l)}}{X_{B(s)}} = e^{-\frac{\Delta H'_B}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_B} \right)}$$

Máme čtyři proměnné a jen dvě rovnice, potřebujeme doplnit další dvě

$$X_{A(l)} + X_{B(l)} = 1 \quad X_{A(s)} + X_{B(s)} = 1$$

# Systém albit-anortit

Při určité teplotě platí

$$\frac{X_{\text{Ab}(l)}}{X_{\text{Ab}(s)}} = e^{-\frac{\Delta H'_{\text{Ab}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{Ab}}} \right)}$$

$$\frac{X_{\text{An}(l)}}{X_{\text{An}(s)}} = e^{-\frac{\Delta H'_{\text{An}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{An}}} \right)}$$

Pro přehlednost úprav si označíme

$$e^{-\frac{\Delta H'_{\text{Ab}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{Ab}}} \right)} = A$$

$$e^{-\frac{\Delta H'_{\text{An}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{An}}} \right)} = B$$

$$X_{\text{Ab}(l)} = AX_{\text{Ab}(s)}$$

$$X_{\text{An}(l)} = BX_{\text{An}(s)}$$

$$X_{\text{Ab}(l)} + X_{\text{An}(l)} = 1$$

$$AX_{\text{Ab}(s)} + BX_{\text{An}(s)} = AX_{\text{Ab}(s)} + B(1 - X_{\text{Ab}(s)}) = 1$$

$$X_{\text{Ab}(s)} = \frac{1 - B}{A - B}$$

Zpětným dosazováním postupně získáme všechny koncentrace

$$X_{\text{An}(s)} = 1 - X_{\text{Ab}(s)}$$

$$X_{\text{Ab}(l)} = AX_{\text{Ab}(s)}$$

$$X_{\text{An}(l)} = BX_{\text{An}(s)}$$

e291

e292

# Systém albit-anortit

Při určité teplotě platí

$$\frac{X_{\text{Ab}(l)}}{X_{\text{Ab}(s)}} = e^{-\frac{\Delta H'_{\text{Ab}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{Ab}}} \right)}$$

$$\frac{X_{\text{An}(l)}}{X_{\text{An}(s)}} = e^{-\frac{\Delta H'_{\text{An}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{An}}} \right)}$$

Pro přehlednost úprav si označíme

$$e^{-\frac{\Delta H'_{\text{Ab}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{Ab}}} \right)} = A$$

$$e^{-\frac{\Delta H'_{\text{An}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T'_{\text{An}}} \right)} = B$$

$$X_{\text{Ab}(l)} = AX_{\text{Ab}(s)}$$

$$X_{\text{An}(l)} = BX_{\text{An}(s)}$$

$$X_{\text{Ab}(l)} + X_{\text{An}(l)} = 1$$

$$AX_{\text{Ab}(s)} + BX_{\text{An}(s)} = AX_{\text{Ab}(s)} + B(1 - X_{\text{Ab}(s)}) = 1$$

$$X_{\text{Ab}(s)} = \frac{1 - B}{A - B}$$

Zpětným dosazováním postupně získáme všechny koncentrace

$$X_{\text{An}(s)} = 1 - X_{\text{Ab}(s)}$$

$$X_{\text{Ab}(l)} = AX_{\text{Ab}(s)}$$

$$X_{\text{An}(l)} = BX_{\text{An}(s)}$$

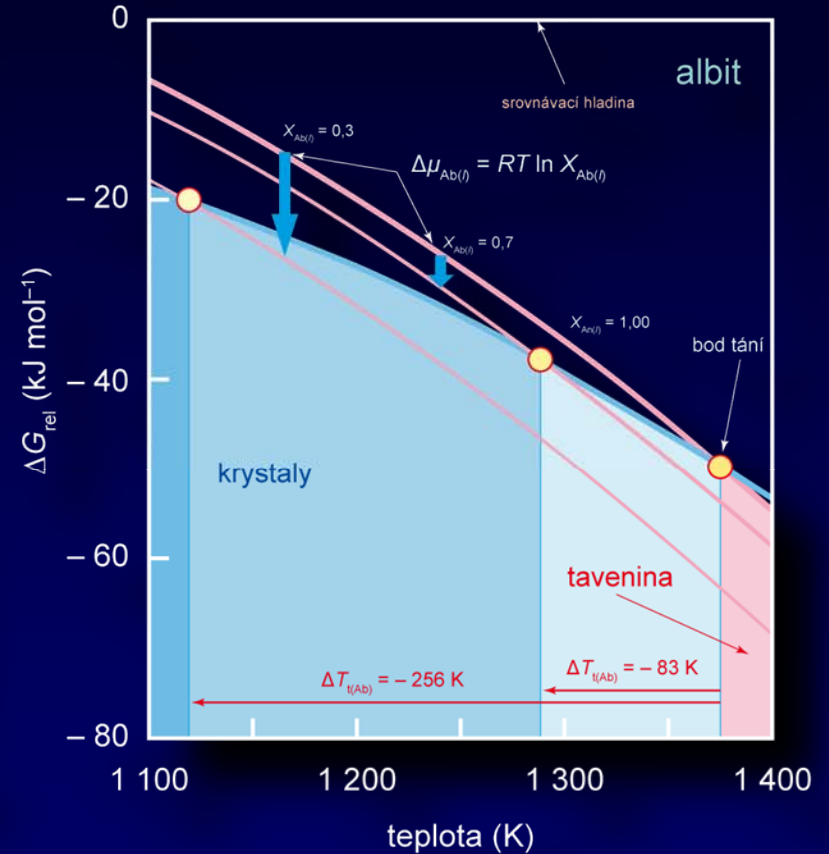
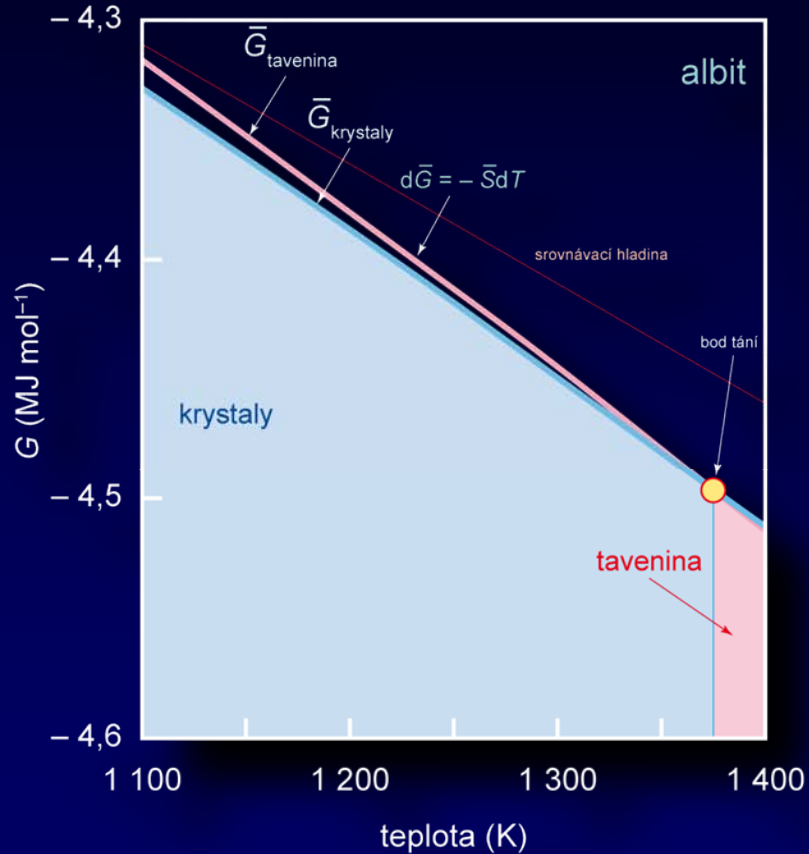
e291

e292

# Albit-anortit

Albit ( $\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$ ) a anortit ( $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ ) vytvářejí homogenní taveninu, v krystalické fázi se dokonale mísí a složky vytvářejí pevný roztok.

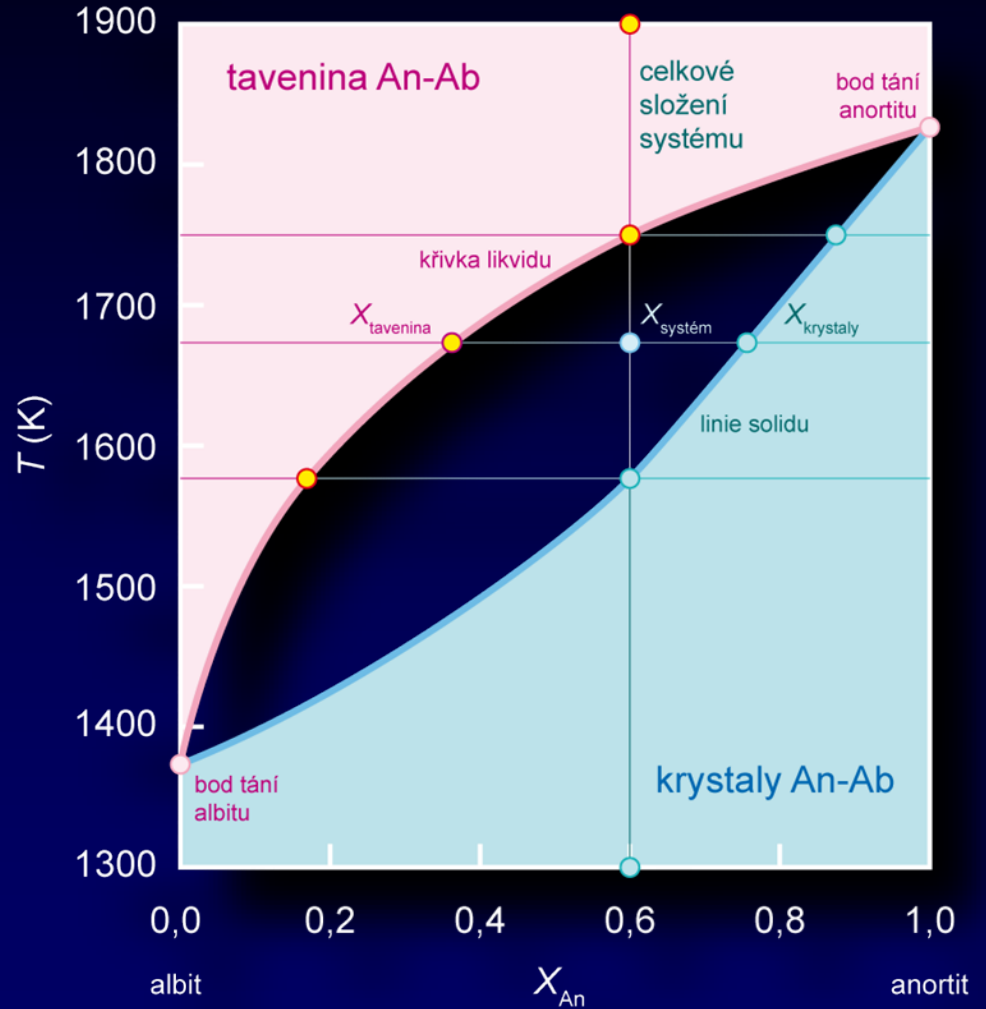
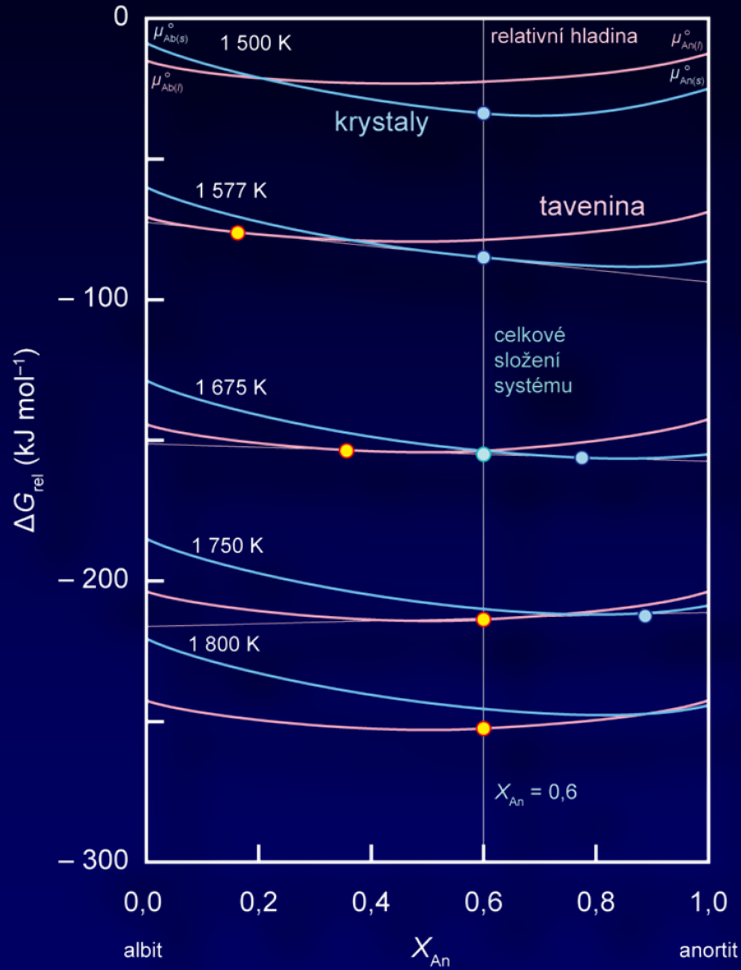
Závislost Gibbsovy funkce albitu a jeho taveniny na teplotě



Gibbsova funkce taveniny závisí kromě teploty i na složení. Zředění způsobuje pokles Gibbsovy funkce pro albitovou složku o hodnotu  $RT \ln X_{\text{Ab}(l)}$ .

# Albit-anortit

Závislost Gibbsovy funkce systému albit-anortit na složení a teplotě (krystaly a tavenina) a fázový diagram.



Ze závislosti rovnovážné konstanty na teplotě je možné přímo vypočítat složení taveniny, která je v rovnováze s pevným roztokem (zároveň je to stav s minimální hodnotou Gibbsovy funkce systému).

# Albit-anortit

