G7501 Fyzikální geochemie

6. Stabilita a procesy

Systémy s proměnlivým složením fází

Josef Zeman

Systémy 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 fází.
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

e215

$$A + 2B \rightarrow 3C + 2D$$

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.

Závislost Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce

e215
$$\mathrm{A} + 2\mathrm{B} \rightarrow 3\mathrm{C} + 2\mathrm{D}$$

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.

e216
$$\begin{aligned} &\text{na počátku:} && \xi = 0 \\ &\text{na konci:} && \xi = 1 \end{aligned}$$

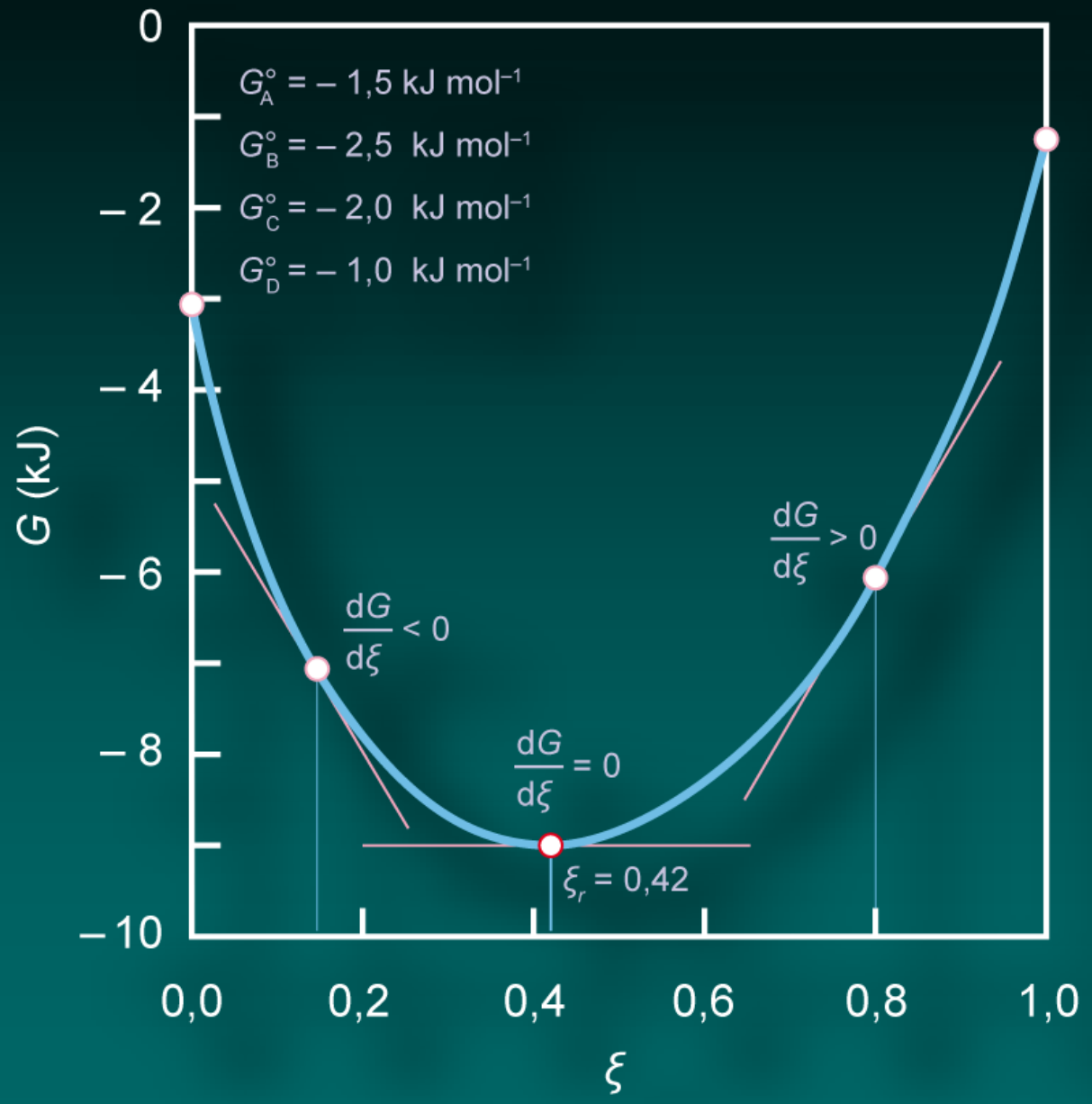
Změna v zastoupení složek v systému v závislosti na pokročilosti reakce ξ je pak dána vztahy

e217
$$\begin{aligned} \mathrm{d}n_{\mathrm{A}} &= -\mathrm{d}\xi \\ \mathrm{d}n_{\mathrm{B}} &= -2\mathrm{d}\xi \\ \mathrm{d}n_{\mathrm{C}} &= +3\mathrm{d}\xi \\ \mathrm{d}n_{\mathrm{D}} &= +2\mathrm{d}\xi \end{aligned}$$

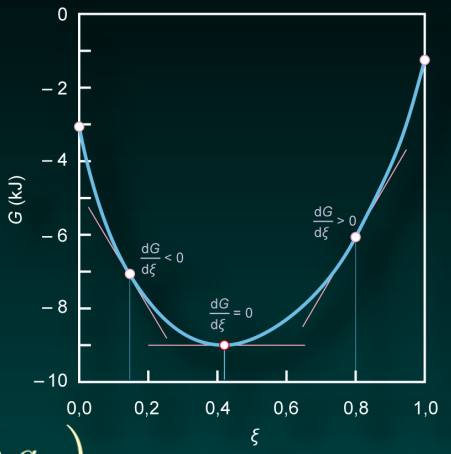
Hodnota Gibbsovy funkce systému je ve kterémkoliv okamžiku dána součtem hodnoty Gibbsovy funkce jednotlivých složek

e218
$$G_{\mathrm{syst}} = G_{\mathrm{A}} + G_{\mathrm{B}} + G_{\mathrm{C}} + G_{\mathrm{D}}$$

Závislost Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce



Závislost Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce



Dosazením za hodnoty Gibbsovy funkce jednotlivých složek

e219
$$G_i = n_i \left(\mu_i^{\circ} + RT \ln a_i\right)$$

do rovnice vyjadřující celkovou hodnotu Gibbsovy funkce systému

e218
$$G_{\text{syst}} = G_{\text{A}} + G_{\text{B}} + G_{\text{C}} + G_{\text{D}}$$

obdržíme

e220
$$G = n_{\text{A}} \left(\mu_{\text{A}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{A}}\right) + n_{\text{B}} \left(\mu_{\text{B}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{B}}\right) + n_{\text{C}} \left(\mu_{\text{C}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{C}}\right) + n_{\text{D}} \left(\mu_{\text{D}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{D}}\right)$$

Hodnota Gibbsovy funkce v závislosti na pokročilosti reakce ξ je pak dána vztahem

e220a
$$G = \left(n_{\text{A}}^{\circ} - \xi\right)\left(\mu_{\text{A}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{A}}\right) + \left(n_{\text{B}}^{\circ} - 2\xi\right)\left(\mu_{\text{B}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{B}}\right) + \\ + \left(n_{\text{C}}^{\circ} + 3\xi\right)\left(\mu_{\text{C}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{C}}\right) + \left(n_{\text{D}}^{\circ} + 2\xi\right)\left(\mu_{\text{D}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{D}}\right)$$

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 $\mathrm{d}n_{\text{A}}$ a $\mathrm{d}n_{\text{B}}$ molů složek A a B přemění $\mathrm{d}n_{\text{C}}$ a $\mathrm{d}n_{\text{D}}$ molů produktů. Změnu hodnoty Gibbsovy funkce se změnou počtu molů látek pak lze vyjádřit jako

e221
$$\mathrm{d}G = \mu_{\text{A}} \mathrm{d}n_{\text{A}} + \mu_{\text{B}} \mathrm{d}n_{\text{B}} + \mu_{\text{C}} \mathrm{d}n_{\text{C}} + \mu_{\text{D}} \mathrm{d}n_{\text{D}}$$

Nahrazením změny počtu molů jednotlivých složek změnou pokročilosti reakce dostáváme

e222
$$\mathrm{d}G = -\mu_{\text{A}} \mathrm{d}\xi - 2\mu_{\text{B}} \mathrm{d}\xi + 3\mu_{\text{C}} \mathrm{d}\xi + 2\mu_{\text{D}} \mathrm{d}\xi$$

o60a

Závislost Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce

obdržíme

e223
$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} = 3\mu_C + 2\mu_D - \mu_A - 2\mu_B$$

Hodnota dG/dξ představuje směrnici tečny k závislosti hodnoty Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce. Pokud bude tato směrnice záporná, pak dojde dalším pokračováním reakce z leva do prava 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 z prava do leva. Minima Gibbsovy funkce a tedy rovnováhy bude dosaženo v bodě, kdy bude mít tato směrnice nulovou hodnotu.

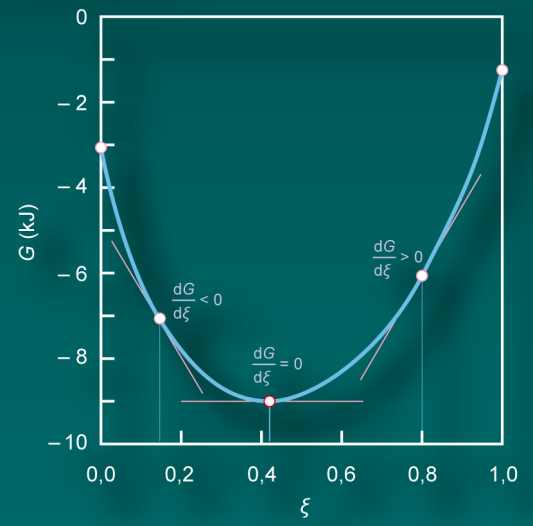
e224
$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} < 0 \quad \text{z leva do prava}$$

e225
$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} > 0 \quad \text{z prava do leva}$$

e226
$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} = 0 \quad \text{rovnováha}$$

Směrnice závislosti hodnoty Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce se označuje jako reakční Gibbsova funkce ΔG_r

e227
$$\Delta G_r = \frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} = 3\mu_\mathrm{C} + 2\mu_\mathrm{D} - \mu_\mathrm{A} - 2\mu_\mathrm{B}$$



Závislost Gibbsovy funkce na pokročilosti reakce

Dosazením za chemické potenciály a další úpravou

e228
$$\Delta G_r = 3\left(\mu_{\mathrm{C}}^{\mathrm{o}} + RT\ln a_{\mathrm{C}}\right) + 2\left(\mu_{\mathrm{D}}^{\mathrm{o}} + RT\ln a_{\mathrm{D}}\right) - \left(\mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{o}} + RT\ln a_{\mathrm{A}}\right) - 2\left(\mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{o}} + RT\ln a_{\mathrm{B}}\right)$$

e229
$$\Delta G_r = 3\mu_{\mathrm{C}}^{\mathrm{o}} + 2\mu_{\mathrm{D}}^{\mathrm{o}} - \mu_{\mathrm{A}}^{\mathrm{o}} - 2\mu_{\mathrm{B}}^{\mathrm{o}} + 3RT\ln a_{\mathrm{C}} + 2RT\ln a_{\mathrm{D}} - RT\ln a_{\mathrm{A}} - 2RT\ln a_{\mathrm{B}}$$

e229a
$$\Delta G_r = 3G_{\mathrm{C}}^{\mathrm{o}} + 2G_{\mathrm{D}}^{\mathrm{o}} - G_{\mathrm{A}}^{\mathrm{o}} - 2G_{\mathrm{B}}^{\mathrm{o}} + 3RT\ln a_{\mathrm{C}} + 2RT\ln a_{\mathrm{D}} - RT\ln a_{\mathrm{A}} - 2RT\ln a_{\mathrm{B}}$$

e230
$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\mathrm{o}} + RT\ln a_{\mathrm{C}}^3 + RT\ln a_{\mathrm{D}}^2 - RT\ln a_{\mathrm{A}} - RT\ln a_{\mathrm{B}}^2$$

e231
$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\mathrm{o}} + RT\ln\frac{a_{\mathrm{C}}^3 a_{\mathrm{D}}^2}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}^2}$$

e232
$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\mathrm{o}} + RT\ln Q$$

ΔG°_r 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
$$\Delta G_r^{\mathrm{o}} = 3G_{\mathrm{C}}^{\mathrm{o}} + 2G_{\mathrm{D}}^{\mathrm{o}} - G_{\mathrm{A}}^{\mathrm{o}} - 2G_{\mathrm{B}}^{\mathrm{o}}$$

e234
$$Q = \frac{a_{\mathrm{C}}^3 a_{\mathrm{D}}^2}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}^2}$$

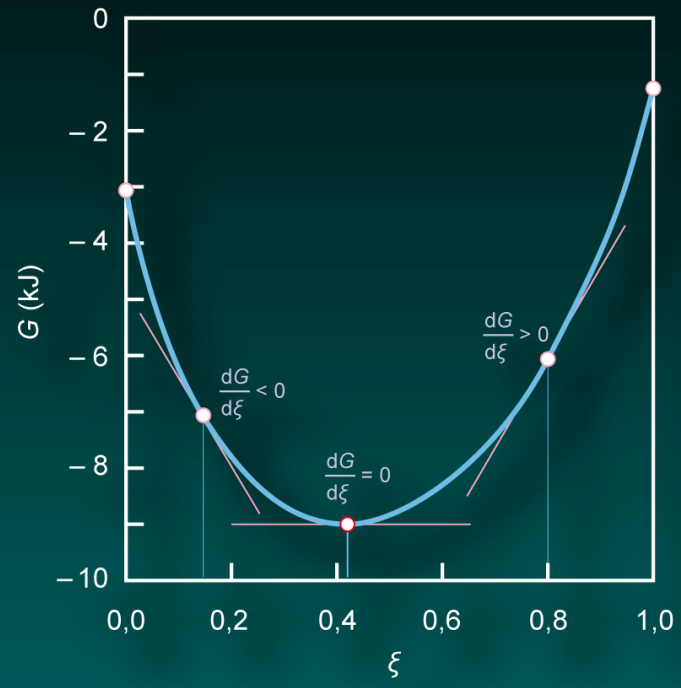
Rovnovážná konstanta

Za rovnováhy

e235
$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}\xi} = \Delta G_r = 0$$

e236
$$0 = \Delta G_r^{\mathrm{o}} + RT \ln \frac{a_{\mathrm{C}}^3 a_{\mathrm{D}}^2}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}^2} = \Delta G_r^{\mathrm{o}} + RT \ln K$$

e237
$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^{\mathrm{o}}}{RT}$$



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

e237 $$\ln K = \frac{-\Delta G_r^{\circ}}{RT}$$

e238 $$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{-\Delta G_r^{\circ}}{RT}\right)$$

e239 $$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = -\frac{1}{R}\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Delta G_r^{\circ}}{T}\right)\right]$$

e240 $$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}$$

Gibbsova-Helmholtzova rovnice

e241 $$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H_r^{\circ}}{T^2}\right)$$

e242 $$\mathrm{d}\ln K = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{R}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}$$

Uvedený vztah ukazuje, jak se změní rovnovážná konstanta *K* (přesněji ln *K*), když se změní teplota o hodnotu d*T*. Hodnota ΔH°_r 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°), pak ji snadno zjistíme při jiné teplotě T

e243
$$\int_{K_{T^o}}^{K_T} \mathrm{d}\ln K = \frac{\Delta H_r^o}{R}\int_{T^o}^{T}\frac{\mathrm{d}T}{T^2}$$

e244
$$\ln K_T - \ln K_{T^o} = -\frac{\Delta H_r^o}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^o}\right)$$

e245
$$\ln\frac{K_T}{K_{T^o}} = -\frac{\Delta H_r^o}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^o}\right)$$

e246
$$K_T = K_{T^o} e^{-\frac{\Delta H_r^o}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^o}\right)}$$

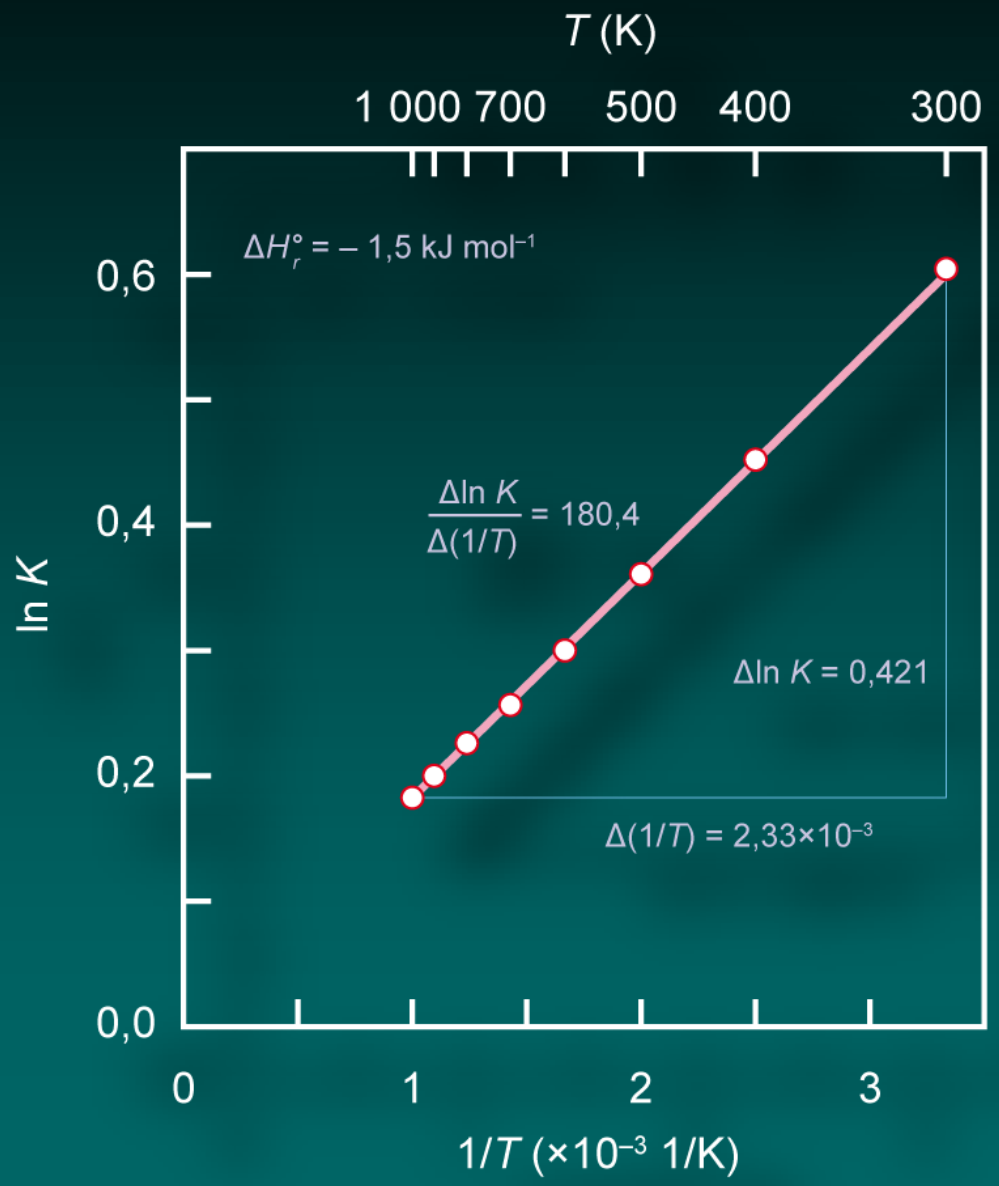
Pokud neznáme reakční entalpii, můžeme ji naopak zjistit z měření závislosti rovnovážné konstanty na teplotě. Reakční entalpie je součástí výrazu pro směrnici v závislosti

e247
$$\frac{\mathrm{d}\ln K_T}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_r^o}{R}$$

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě

e247

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



o61

Závislost rovnovážné konstanty na tlaku

Z výrazu pro rovnovážnou konstantu

e237
$$\ln K = \frac{-\Delta G_r^{\circ}}{RT}$$

vyplývá, že obecně není rovnovážná konstanta závislá na tlaku

e248
$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}p} = 0$$

Pokud však dochází v průběhu reakce ke změně objemu systému, pak se mění hodnota Gibbsovy funkce systému nejen v důsledku změny koncentrací složek, ale také v důsledku změny objemu

e249
$$\Delta G_r = \Delta G_r^{\circ} + RT\ln Q + p\Delta V_r^{\circ}$$

kde ΔV°_r je rozdíl objemů látek na pravé a levé straně reakce. Za rovnováhy pak

e250
$$0 = \Delta G_r^{\circ} + RT\ln K + p\Delta V_r^{\circ}$$

Pro tlakovou závislost rovnováhy pak platí

e251
$$0 = \frac{\mathrm{d}\Delta G_r^{\circ}}{\mathrm{d}p} + \frac{RT\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}p} + \frac{\mathrm{d}p\Delta V_r^{\circ}}{\mathrm{d}p} = RT\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}p} + \Delta V_r^{\circ}$$

e252
$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}p} = -\frac{\Delta V_r^{\circ}}{RT}$$

Ke změně rovnovážné konstanty dojde nikoliv proto, že by rovnovážná konstanta byla závislá na tlaku, ale proto, že se v důsledku změny objemu změní hodnota Gibbsovy funkce pro reakci o ΔV°_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 $\Delta G°r$ je je standardní reakční Gibbsova funkce. Např. pro reakci A + 2B ←→ 3C + 2D bude mít tvar

e233

$$\Delta G_r^{\circ} = 3G_{\mathrm{C}}^{\circ} + 2G_{\mathrm{D}}^{\circ} - G_{\mathrm{A}}^{\circ} - 2G_{\mathrm{B}}^{\circ}$$

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

e253

$$K = \frac{a_{\mathrm{C}}^3 a_{\mathrm{D}}^2}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}^2}$$

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 kapalné fázi neomezeně mísitelné, bez vzniku pevné fáze – v systému je přítomen jen roztok

2. V kapalné fázi neomezeně mísitelné (vytvářejí roztok), v pevné fázi se nemísí – v systému jsou přítomny roztok a čisté pevné fáze

3. Neomezeně mísitelné v kapalné i pevné fázi (vytvářejí kapalný a pevný roztok) – v systému přítomny dvě fáze – pevný a kapalný roztok

4. Omezeně mísitelné – především v pevné fázi, zřídka i v kapalné fázi

Ostatní situace jsou kombinací předchozích případů.

Konstrukce fázových diagramů

Dvousložkový systém neomezeně mísitelný v kapalné 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).

$$\mathrm{A}(s) \longleftrightarrow \mathrm{A}(l)$$

e254

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

e255

$$\mu^{\mathrm{o}}_{\mathrm{A}(s)} - S^{\mathrm{o}}_{\mathrm{A}(s)} \left(T - T^{\mathrm{o}}\right) = \mu^{\mathrm{o}}_{\mathrm{A}(l)} - S^{\mathrm{o}}_{\mathrm{A}(l)} \left(T - T^{\mathrm{o}}\right) + RT \ln X_{\mathrm{A}(l)}$$

e256

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

e257

$$\ln K_T = -\frac{\Delta G^T_r}{RT}$$

e258

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

e259

Konstrukce fázových diagramů

Dvousložkový systém neomezeně mísitelný v kapalné fázi a nemísitelný v pevné fázi

V závislosti na teplotě

e260
$$K_{T_2} = K_{T_1} e^{-\frac{\Delta H_{\mathrm{A}}^{T_1}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}$$

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

e261
$$K_{T_t} = X_{\mathrm{A}(l)} = 1$$

e262
$$K_T = e^{-\frac{\Delta H_{\mathrm{A}}^t}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{\mathrm{A}}^t}\right)}$$

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

e263
$$K_T = X_{\mathrm{A}(l)} = e^{-\frac{\Delta H_{\mathrm{A}}^t}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{\mathrm{A}}^t}\right)}$$

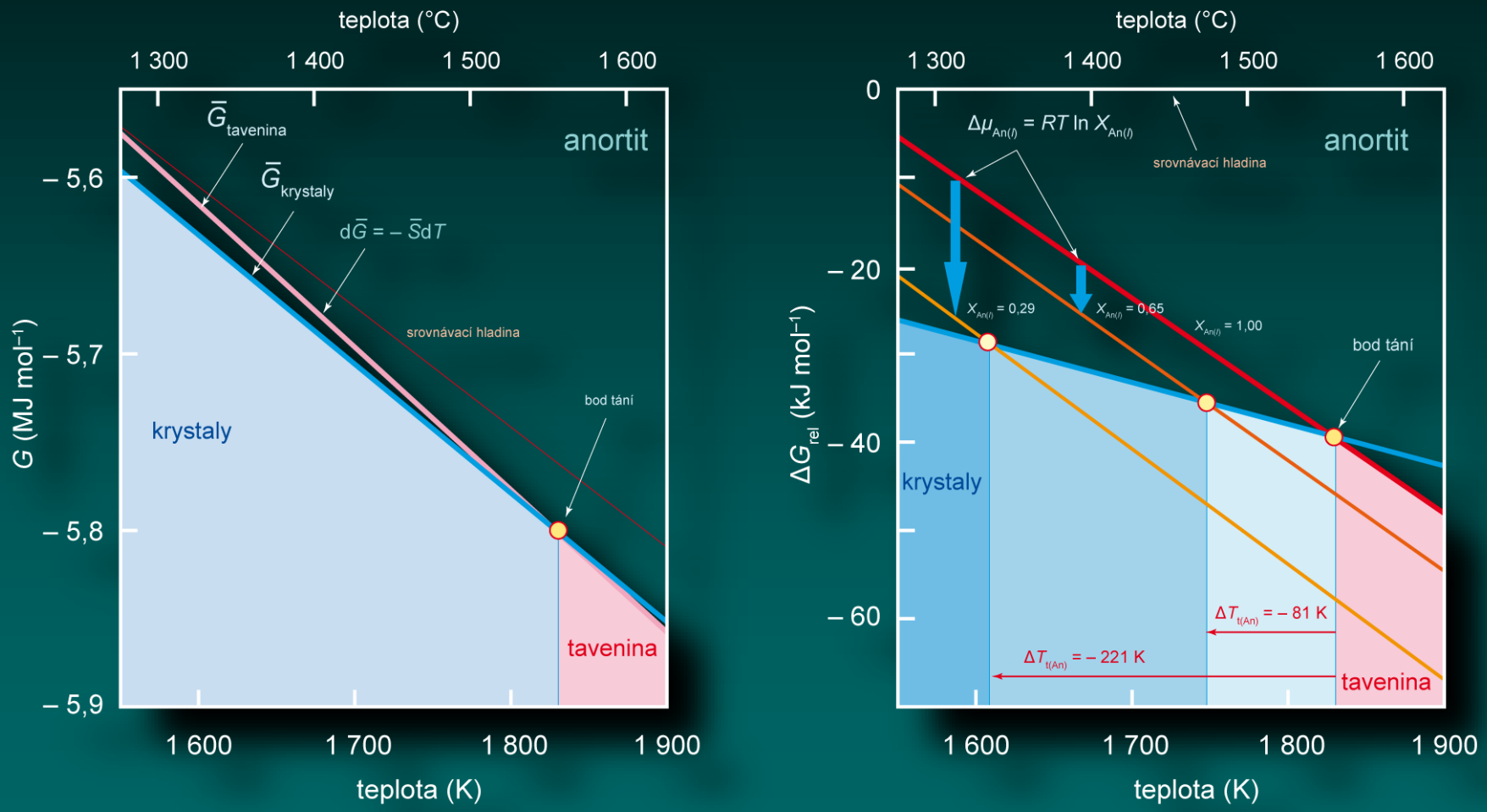
nebo naopak při určitém složení taveniny může být tavenina v rovnováze s čistými krystaly při teplotě

e264
$$T = \frac{\Delta H_{\mathrm{A}}^t T_{\mathrm{A}}^t}{\Delta H_{\mathrm{A}}^t - R T_{\mathrm{A}}^t \ln X_{\mathrm{A}(l)}}$$

Systém diopsid-anortit

Diopsid ($CaMgSi_2O_6$) a anortit ($CaSi_2Al_2O_8$) vytvářejí homogenní taveninu, v krystalické fázi se nemísí a složky krystalizují jako čisté.

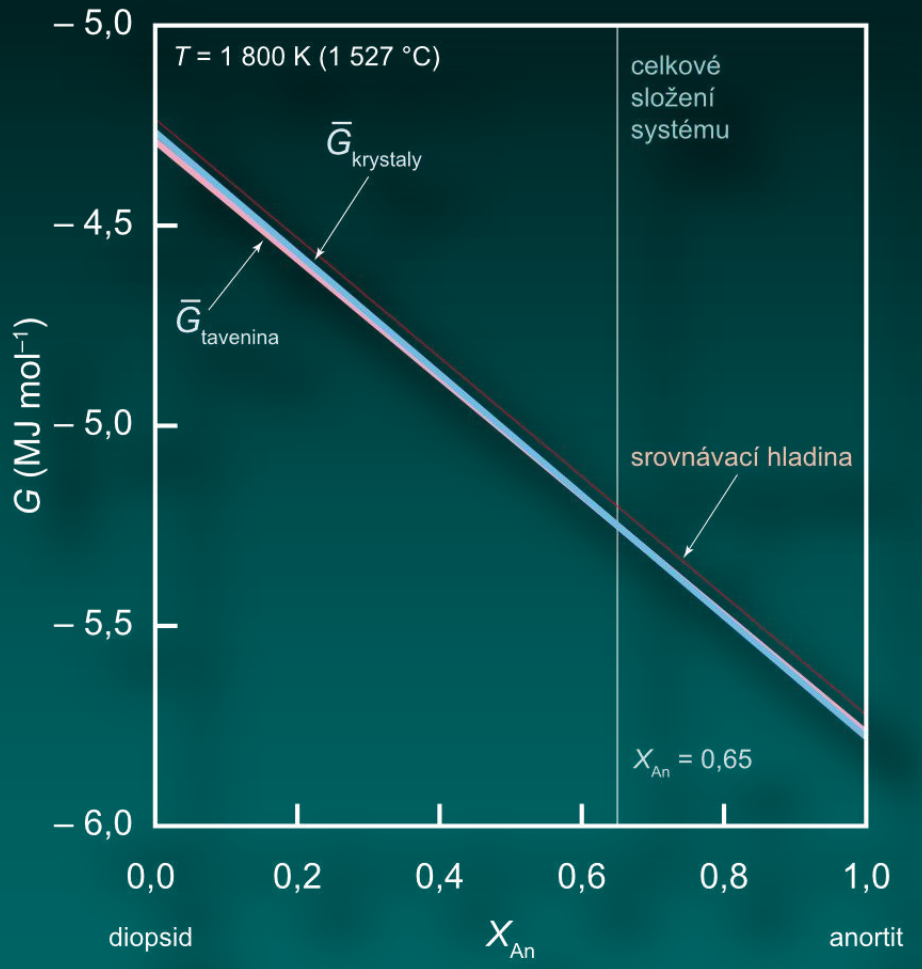
Závislost Gibbsovy funkce anortitu a jeho taveniny na teplotě

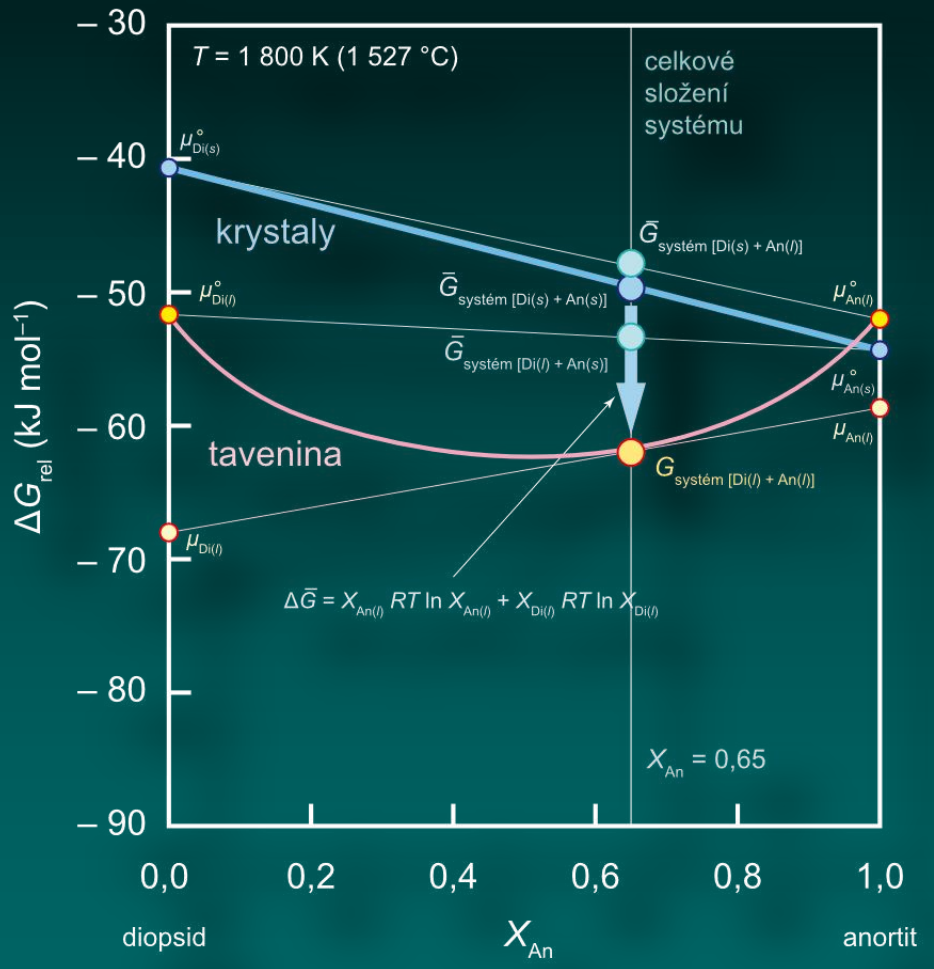


Gibbsova funkce taveniny závisí kromě teploty i na složení. Zředění způsobuje pokles Gibbsovy funkce pro anortitovou složku o hodnotu $RT \ln X_{An(l)}$.

Systém diopsid-anortit

Závislost Gibbsovy funkce systému diopsid-anortit na složení (krystaly a tavenina)

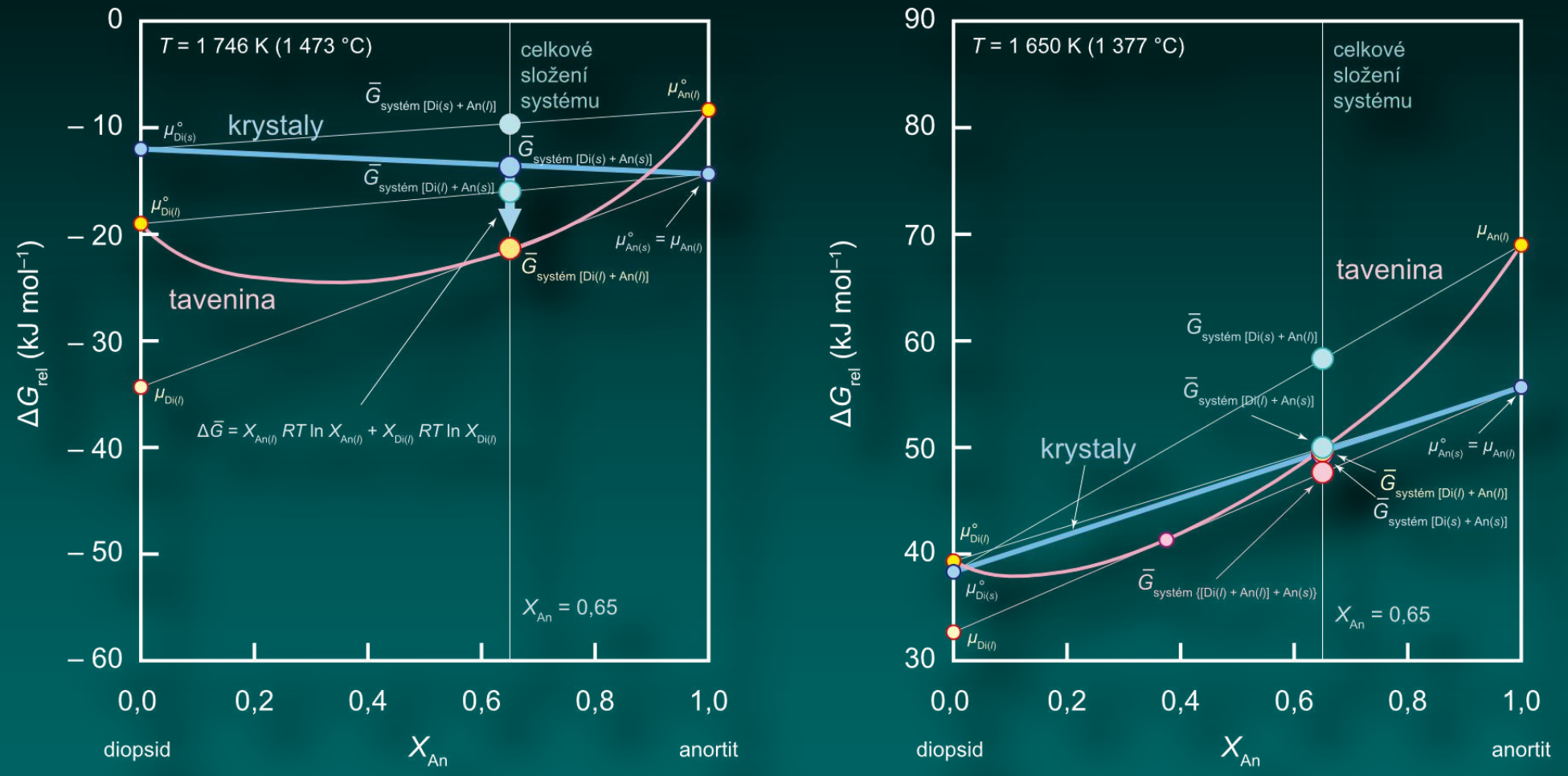




Při 1 800 K je sice chemický potenciál krystalů anortitu nižší než jeho taveniny, ale pro celkové složení systému X_{An} = 0,65 bude hodnota Gibbsovy funkce homogenní taveniny obou složek nižší, než kdyby byly v systému přítomny krystaly anortitu a tavenina diopsidu. Proto dostane přednost tavenina obou složek.

Systém diopsid-anortit

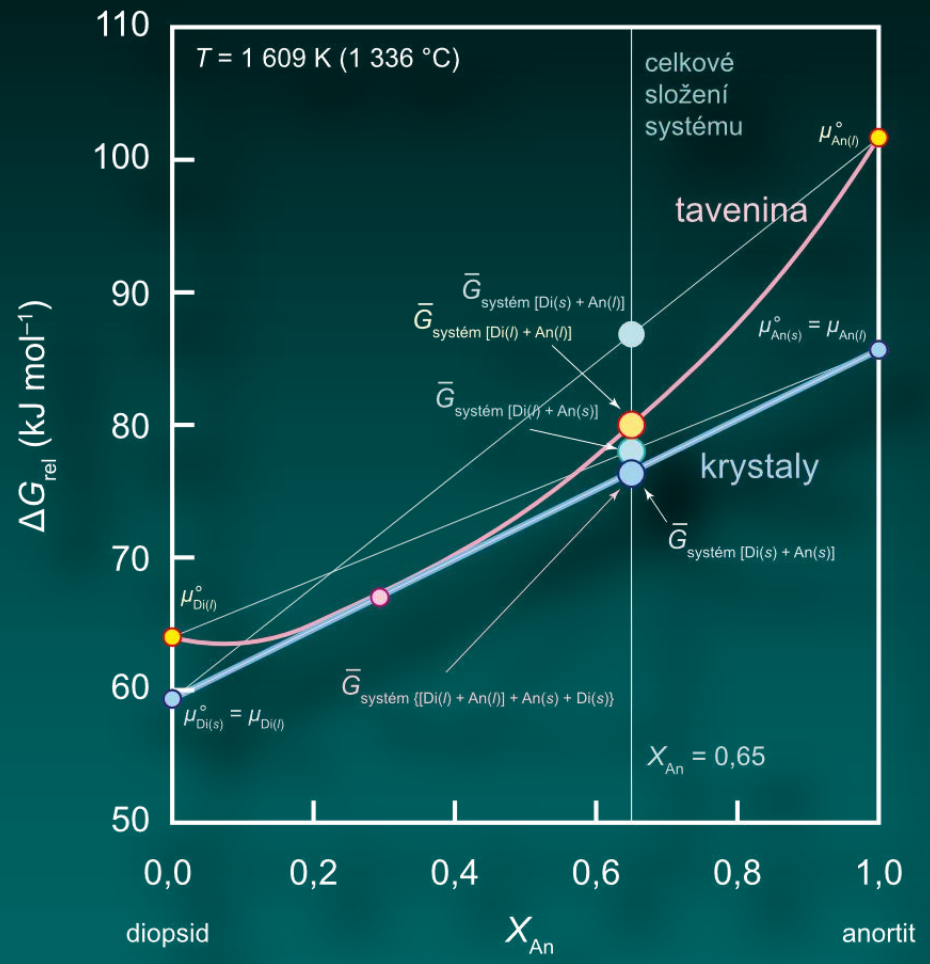
Závislost Gibbsovy funkce systému diopsid-anortit na složení (krystaly a tavenina)

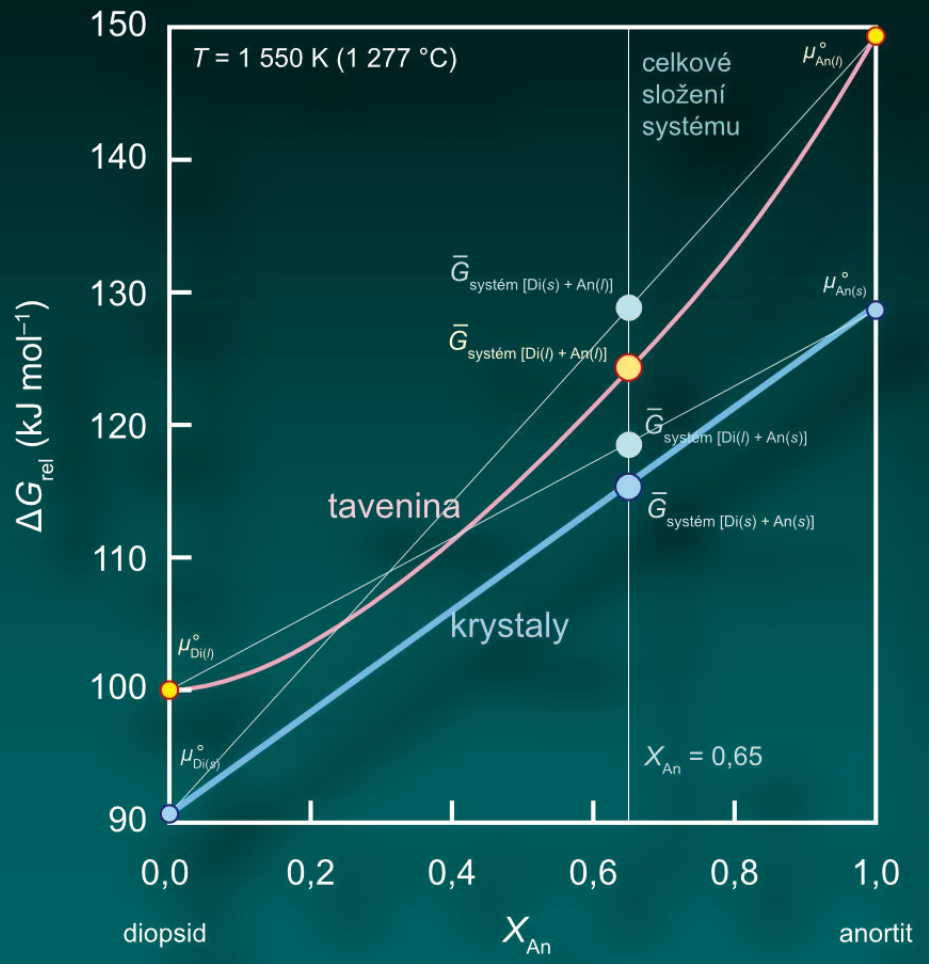


Při 1 746 K dosáhne chemický potenciál anortitové složky v tavenině při jejím složení X_{An} = 0,65 a čistých krystalů anortitu stejné hodnoty, z hlediska celkové entropie systému je jedno, zda je anortitová složka přítomna při daném složení taveniny jako roztavená nebo v podobě krystalů. Při teplotě 1 650 K může systém dosáhnout nižší hodnoty Gibbsovy funkce tak, že bude v systému přítomna tavenina o složení X_{An} = 0,38 a čisté krystaly anortitu (chemický potenciál anortitové složky v tavenině při tomto jejím složení je stejný jako krystalů anortitu, jsou v rovnováze).

Systém diopsid-anortit

Závislost Gibbsovy funkce systému diopsid-anortit na složení (krystaly a tavenina)

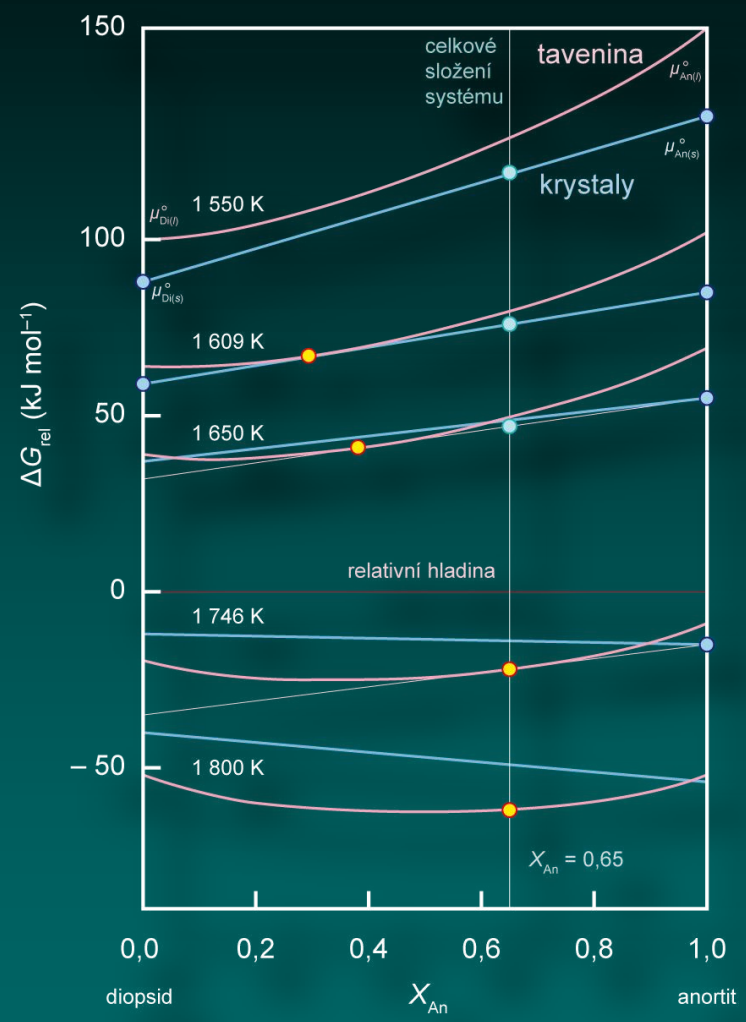


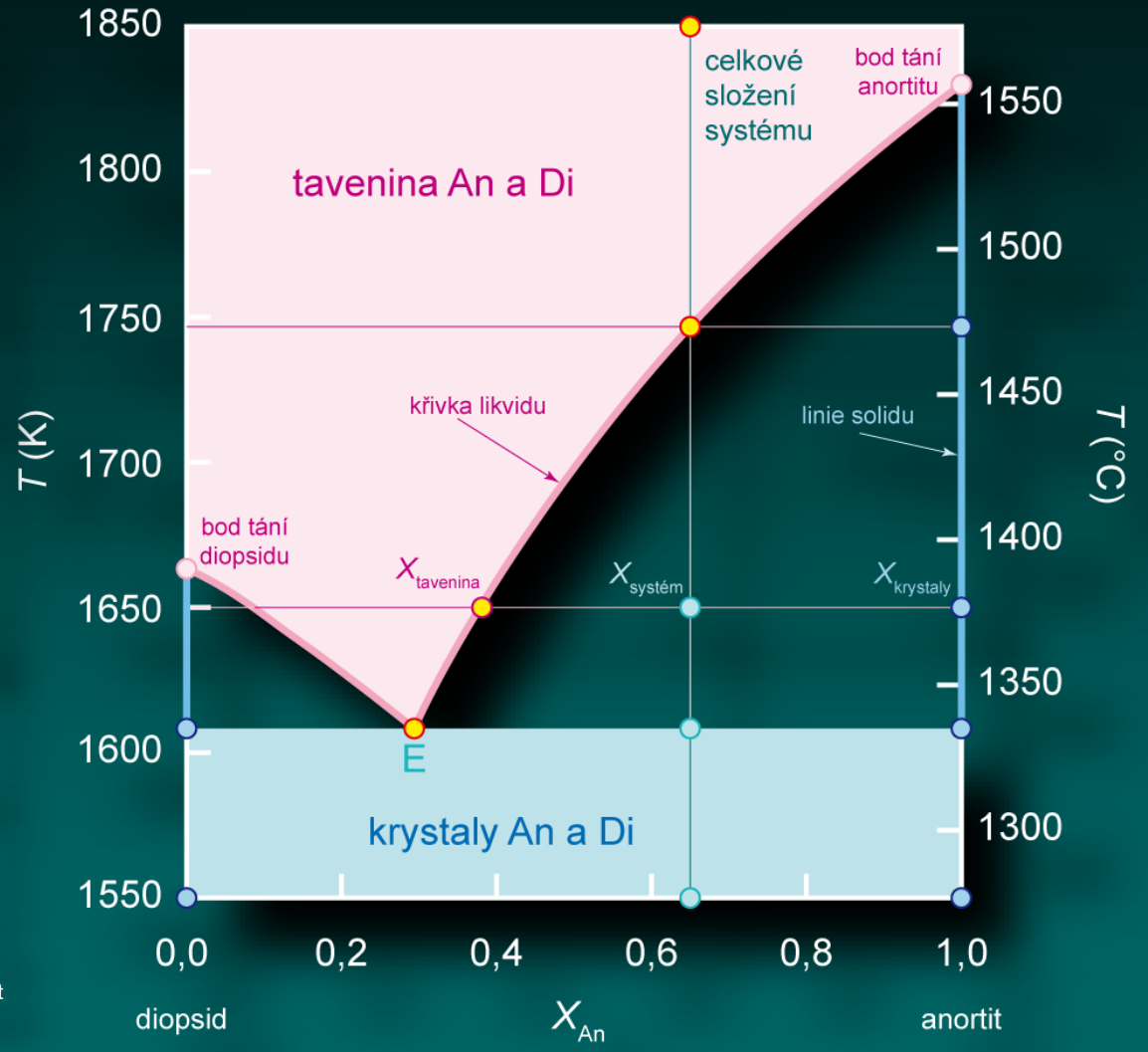


Při 1 609 K je dosaženo stavu, kdy je chemický potenciál obou složek taveniny stejný jako vykrystalizovaných čistých složek a jsou vzájemně v rovnováze. Složení taveniny musí být rovno $X_{\text{An}} = 0{,}29$. Při jakékoliv nižší teplotě už bude hodnota Gibbsovy funkce systému v podobě směsi krystalů čistých složek nižší, než jakákoliv kombinace krystalů a taveniny. Proto bude systém v pevném stavu.

Systém diopsid-anortit

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

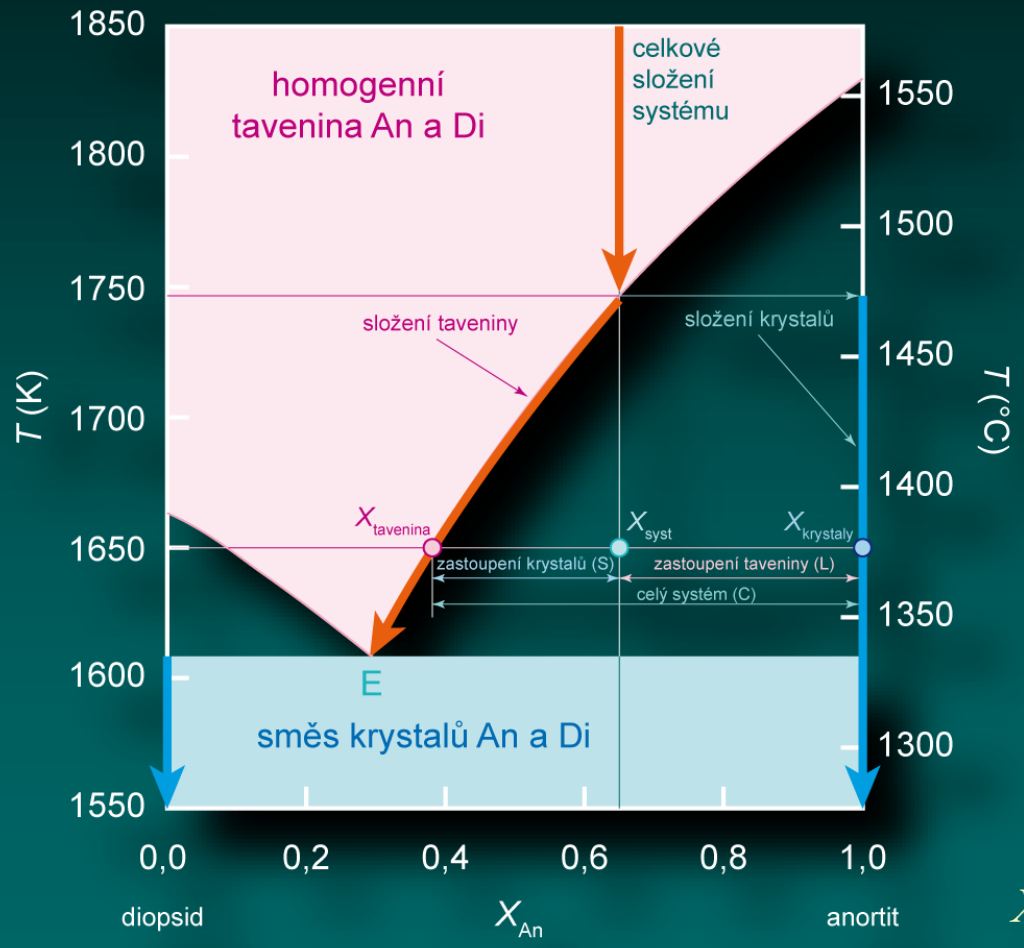




Ze závislosti rovnovážné konstanty na teplotě je možné přímo vypočítat složení taveniny, která je v rovnováze s krystaly (zároveň je to stav s minimální hodnotou Gibbsovy funkce systému).

Systém diopsid-anortit

Linie likvidu $X_{\mathrm{An}(l)} = e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{An}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{An}}}\right)}$ $X_{\mathrm{Di}(l)} = e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{Di}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{Di}}}\right)}$ e265



V eutektiku musí platit e266

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

$$e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{An}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{An}}}\right)} = 1 - e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{Di}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{Di}}}\right)}$$ e266a e266b

Složení systému při 1650 K

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

$$X_{\mathrm{An}(s)} = 1{,}00$$ e266c

$$X_{\mathrm{An}(syst)} = 0{,}65$$ e266d

$$M_{krystaly} = \frac{S}{C} \qquad M_{tavenina} = \frac{L}{C}$$ e266e

e266f

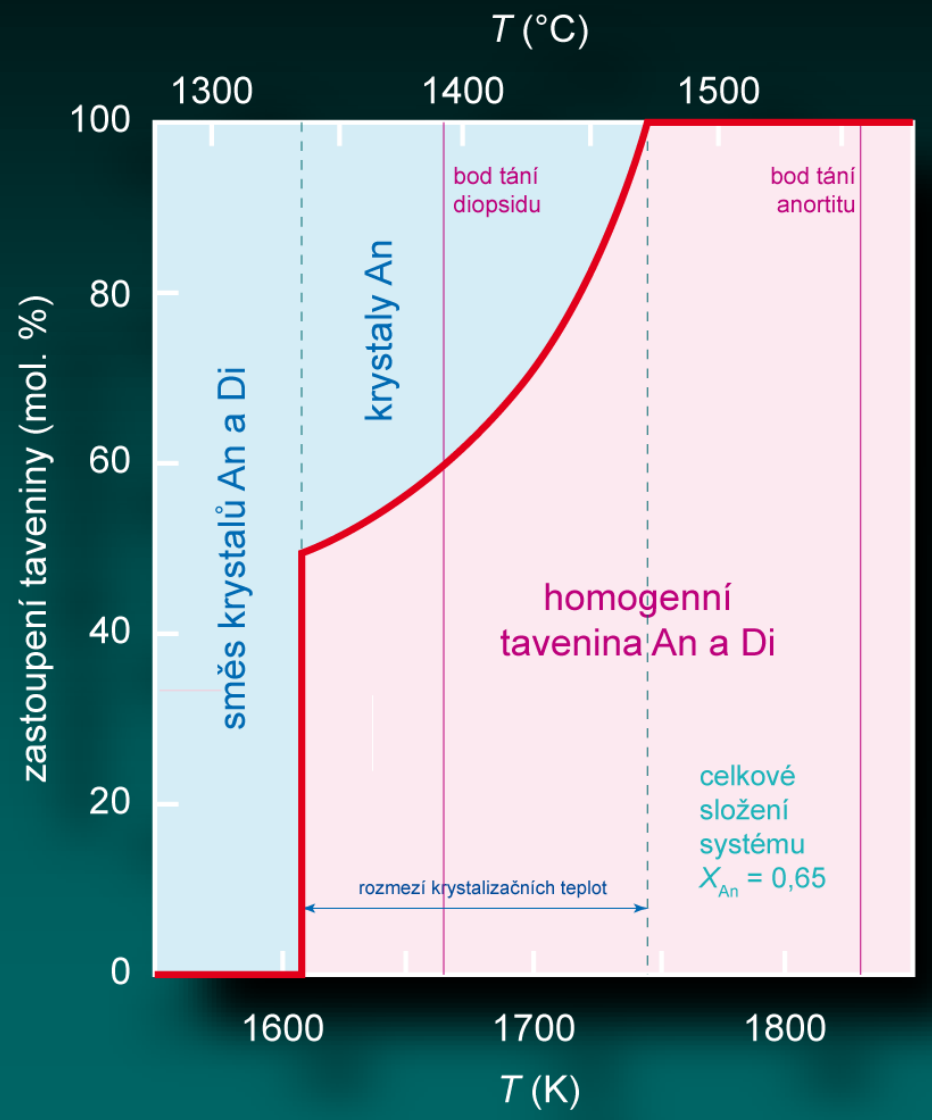
Kontrola

e266g

$$X_{\mathrm{An}(syst)} = M_{tavenina} X_{\mathrm{An}(l)} + M_{krystaly} X_{\mathrm{An}(s)}$$ e266h

Systém diopsid-anortit

Krystalizační cesta



Konstrukce fázových diagramů

Dvousložkový systém neomezeně mísitelný v kapalné 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).

$$\mathrm{A}(s) \longleftrightarrow \mathrm{A}(l) \qquad \mathrm{B}(s) \longleftrightarrow \mathrm{B}(l)$$

$$\mu_{\mathrm{A}(s)} = \mu_{\mathrm{A}(l)} \qquad \mu_{\mathrm{B}(s)} = \mu_{\mathrm{B}(l)}$$

e267

e268

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

e269

e270

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

e271

e272

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

e273

e274

$$\ln K^{T}_{\mathrm{A}} = -\frac{\Delta G^{T}_{\mathrm{A}}}{RT} \qquad \ln K^{T}_{\mathrm{B}} = -\frac{\Delta G^{T}_{\mathrm{B}}}{RT}$$

e275

e276

$$K^{T}_{\mathrm{A}} = \frac{X_{\mathrm{A}(l)}}{X_{\mathrm{A}(s)}} \qquad K^{T}_{\mathrm{B}} = \frac{X_{\mathrm{B}(l)}}{X_{\mathrm{B}(s)}}$$

e277

e278

Konstrukce fázových diagramů

Dvousložkový systém neomezeně mísitelný v kapalné i pevné fázi

V závislosti na teplotě

e279 e280

$$K_{\mathrm{A}}^{T} = K_{\mathrm{A}}^{T_t} e^{-\frac{\Delta H_{\mathrm{A}}^{t}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{\mathrm{A}}^{t}}\right)} \qquad K_{\mathrm{B}}^{T} = K_{\mathrm{B}}^{T_t} e^{-\frac{\Delta H_{\mathrm{B}}^{t}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{\mathrm{B}}^{t}}\right)}$$

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

e281 e282

$$K_{\mathrm{A}}^{T_t} = \frac{X_{\mathrm{A}(l)}}{X_{\mathrm{A}(s)}} = 1 \qquad K_{\mathrm{B}}^{T_t} = \frac{X_{\mathrm{B}(l)}}{X_{\mathrm{B}(s)}} = 1$$

e283 e284

$$K_{\mathrm{A}}^{T} = \frac{X_{\mathrm{A}(l)}}{X_{\mathrm{A}(s)}} = e^{-\frac{\Delta H_{\mathrm{A}}^{t}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{\mathrm{A}}^{t}}\right)} \qquad K_{\mathrm{B}}^{T} = \frac{X_{\mathrm{B}(l)}}{X_{\mathrm{B}(s)}} = e^{-\frac{\Delta H_{\mathrm{B}}^{t}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{\mathrm{B}}^{t}}\right)}$$

e285 Máme čtyři proměnné a jen dvě rovnice, potřebujeme doplnit další dvě

e286

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

Systém albit-anortit

Při určité teplotě platí

e287

e288

$$\frac{X_{\mathrm{Ab}(l)}}{X_{\mathrm{Ab}(s)}} = e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{Ab}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{Ab}}}\right)} \qquad \frac{X_{\mathrm{An}(l)}}{X_{\mathrm{An}(s)}} = e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{An}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{An}}}\right)}$$

Pro přehlednost úprav si označíme

e289

e290

$$e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{Ab}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{Ab}}}\right)} = A \qquad e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{An}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{An}}}\right)} = B$$

e291

e292

$$X_{\mathrm{Ab}(l)} = AX_{\mathrm{Ab}(s)} \qquad X_{\mathrm{An}(l)} = BX_{\mathrm{An}(s)}$$

e293

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

e294

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

e295

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

Zpětným dosazováním postupně získáme všechny koncentrace

e296

$$X_{\mathrm{An}(s)} = 1 - X_{\mathrm{Ab}(s)} \qquad X_{\mathrm{Ab}(l)} = AX_{\mathrm{Ab}(s)} \qquad X_{\mathrm{An}(l)} = BX_{\mathrm{An}(s)}$$

e291

e292

Systém albit-anortit

Při určité teplotě platí

e287

e288

$$\frac{X_{\mathrm{Ab}(l)}}{X_{\mathrm{Ab}(s)}} = e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{Ab}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{Ab}}}\right)} \qquad \frac{X_{\mathrm{An}(l)}}{X_{\mathrm{An}(s)}} = e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{An}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{An}}}\right)}$$

Pro přehlednost úprav si označíme

e289

e290

$$e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{Ab}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{Ab}}}\right)} = A \qquad e^{-\frac{\Delta H^t_{\mathrm{An}}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T^t_{\mathrm{An}}}\right)} = B$$

e291

e292

$$X_{\mathrm{Ab}(l)} = AX_{\mathrm{Ab}(s)} \qquad X_{\mathrm{An}(l)} = BX_{\mathrm{An}(s)}$$

e293

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

e294

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

e295

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

Zpětným dosazováním postupně získáme všechny koncentrace

e296

$$X_{\mathrm{An}(s)} = 1 - X_{\mathrm{Ab}(s)} \qquad X_{\mathrm{Ab}(l)} = AX_{\mathrm{Ab}(s)} \qquad X_{\mathrm{An}(l)} = BX_{\mathrm{An}(s)}$$

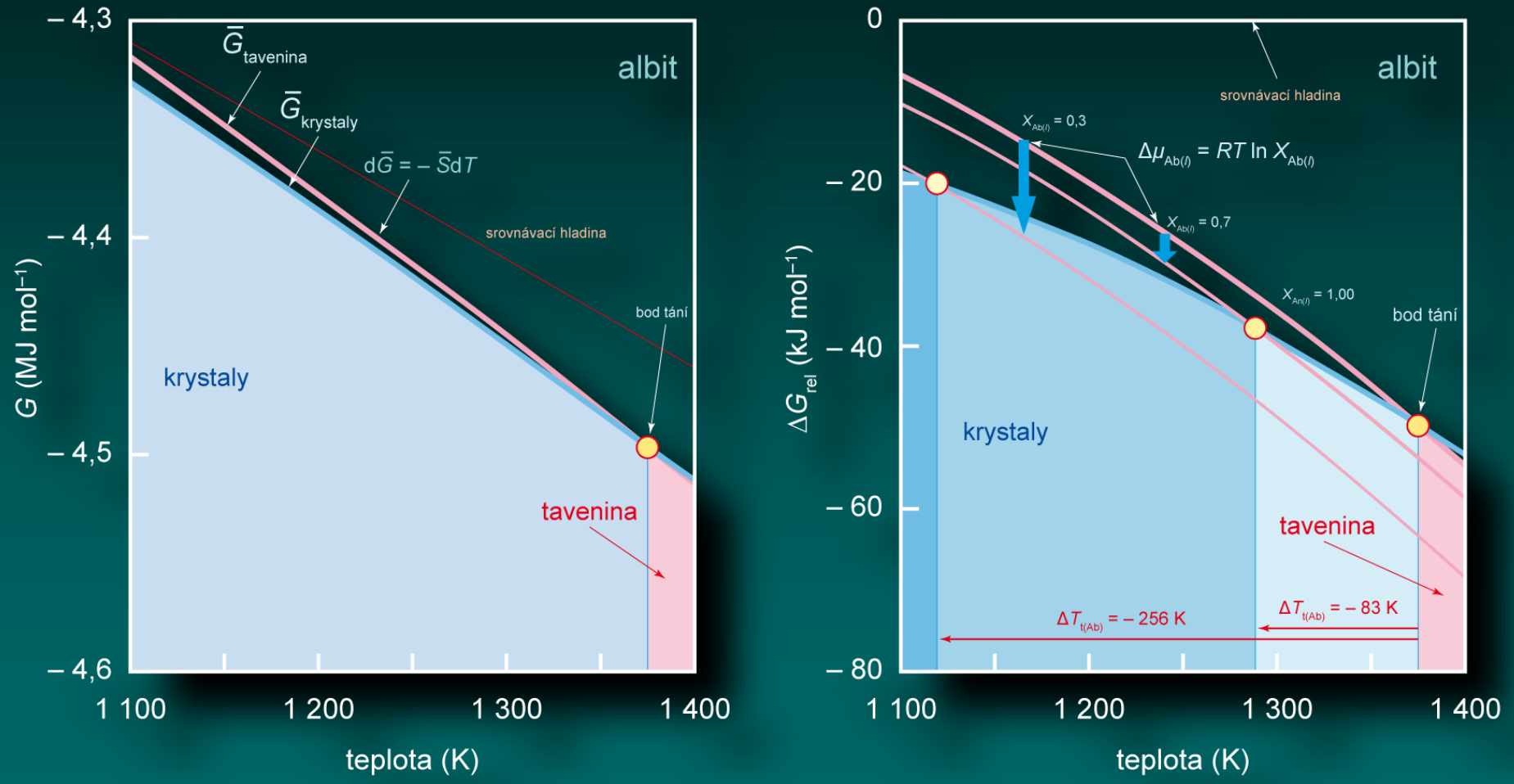
e291

e292

Systém albit-anortit

Albit ($NaSi_3AlO_8$) a anortit ($CaSi_2Al_2O_8$) vytvářejí homogenní taveninu, v krystalické fázi se dokonale mísí a složky vytvářejí pevný roztok.

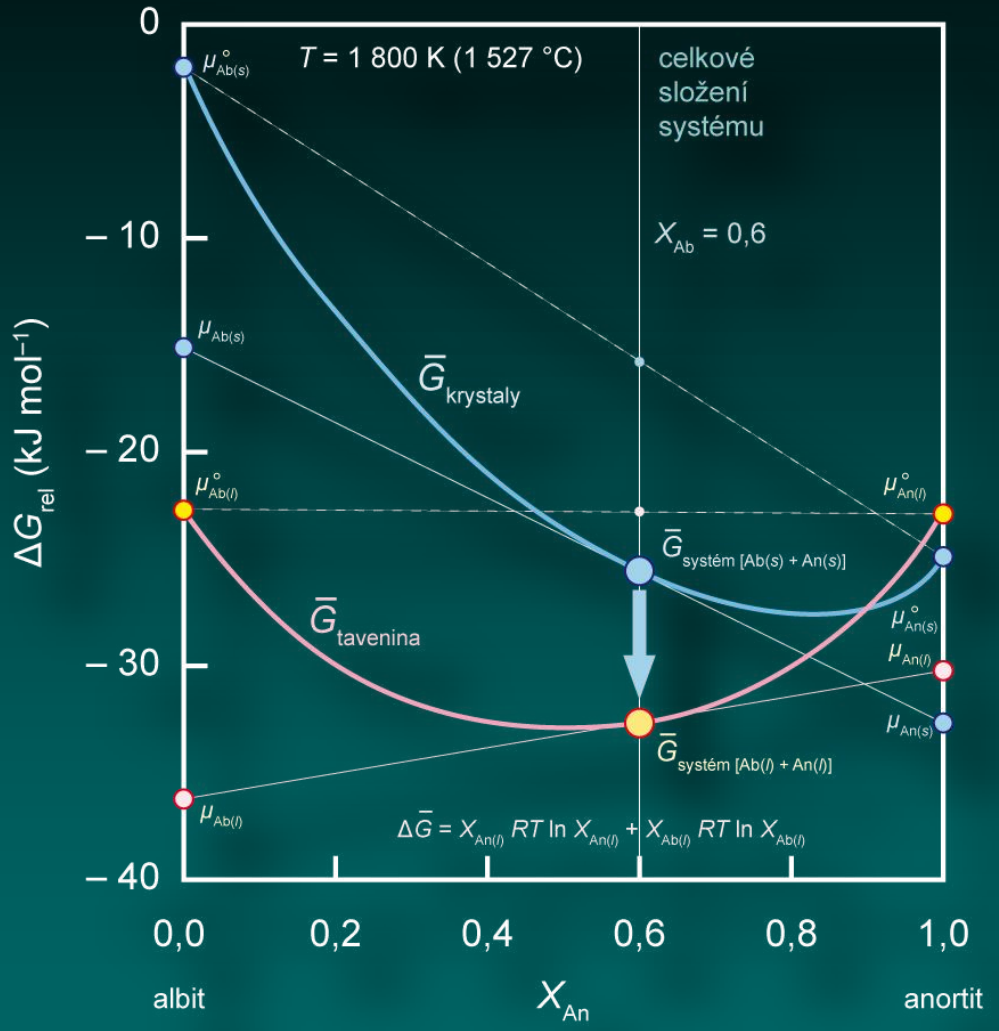
Závislost Gibbsovy funkce albitu a jeho taveniny na teplotě

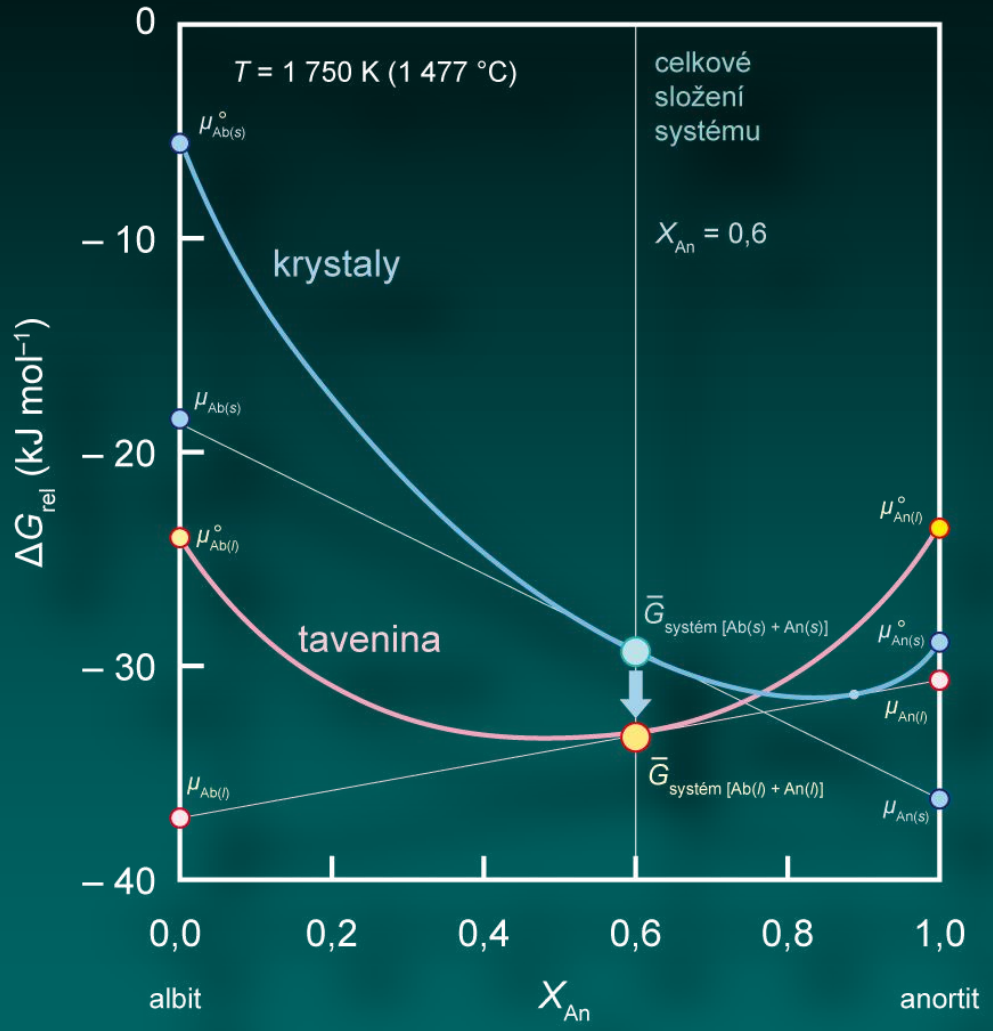


Gibbsova funkce taveniny závisí kromě teploty i na složení. Zředění způsobuje pokles Gibbsovy funkce pro albitovou složku o hodnotu $RT \ln X_{Ab(l)}$.

Systém albit-anortit

Závislost Gibbsovy funkce systému albit-anortit na složení (krystaly a tavenina)

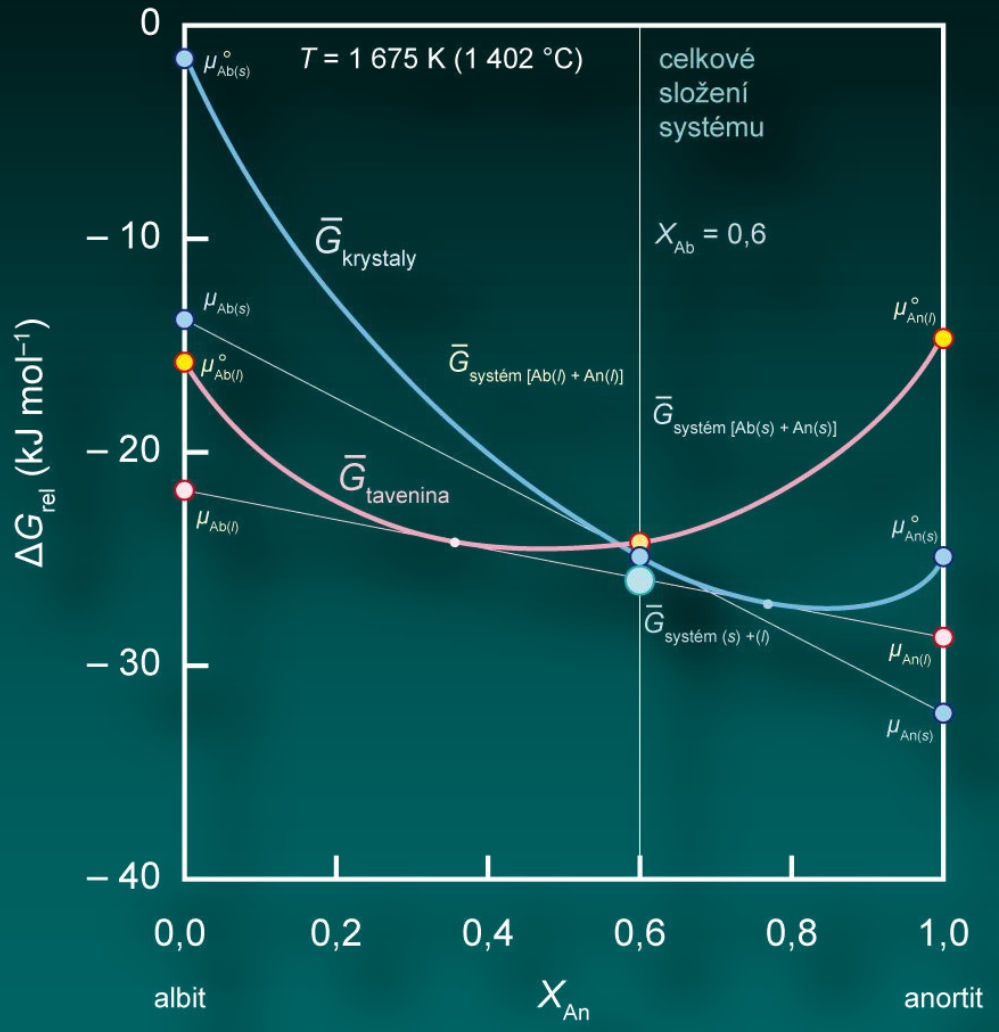


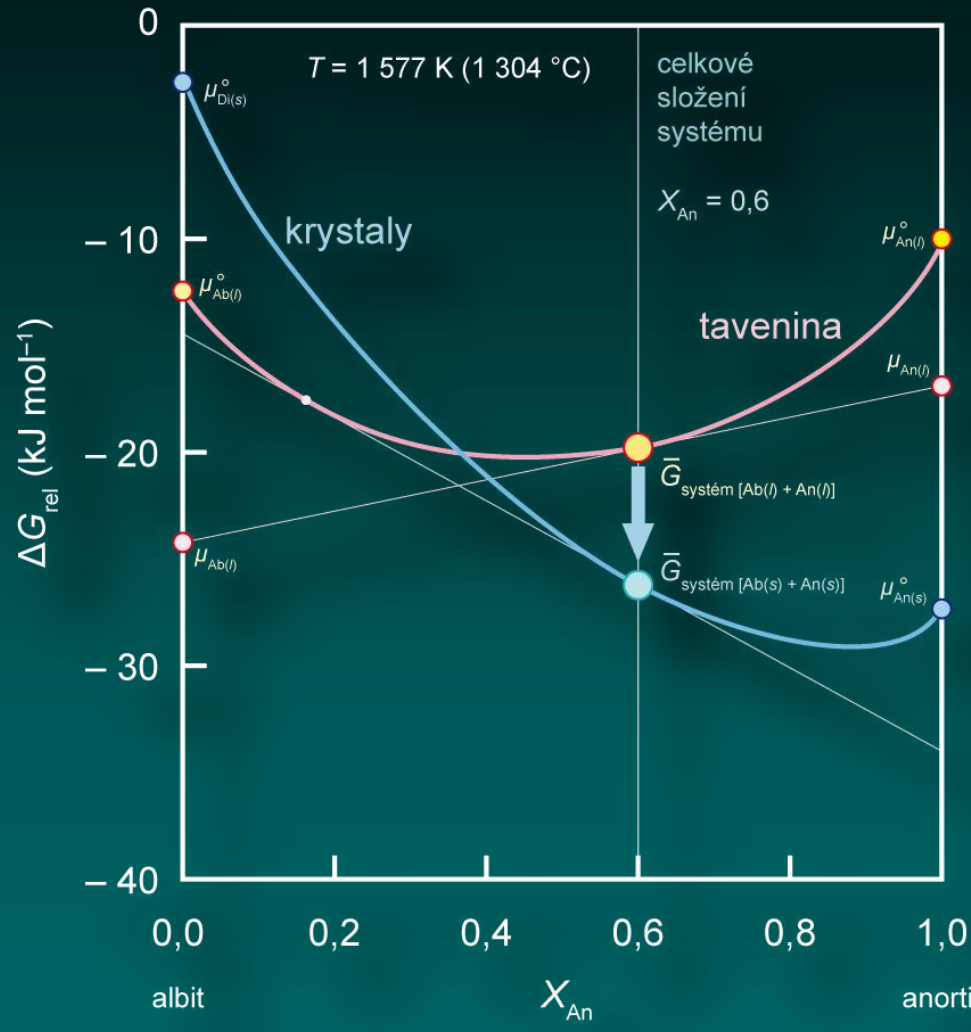


Při 1 800 K je sice chemický potenciál krystalů anortitu nižší než jeho taveniny, ale pro celkové složení systému X_{An} = 0,6 bude hodnota Gibbsovy funkce homogenní taveniny obou složek nižší, než kdyby byl v systému přítomen pevný roztok obou složek nebo kombinace taveniny a čistých krystalů jedné ze složek. Při 1 750 K však mohou být s taveninou v rovnováze krystaly o složení X_{An} = 0,887 (chemické potenciály obou složek v tavenině a krystalech budou stejné). Je to teplota kdy se v systému objeví krystaly uvedeného složení.

Systém albit-anortit

Závislost Gibbsovy funkce systému albit-anortit na složení (krystaly a tavenina)

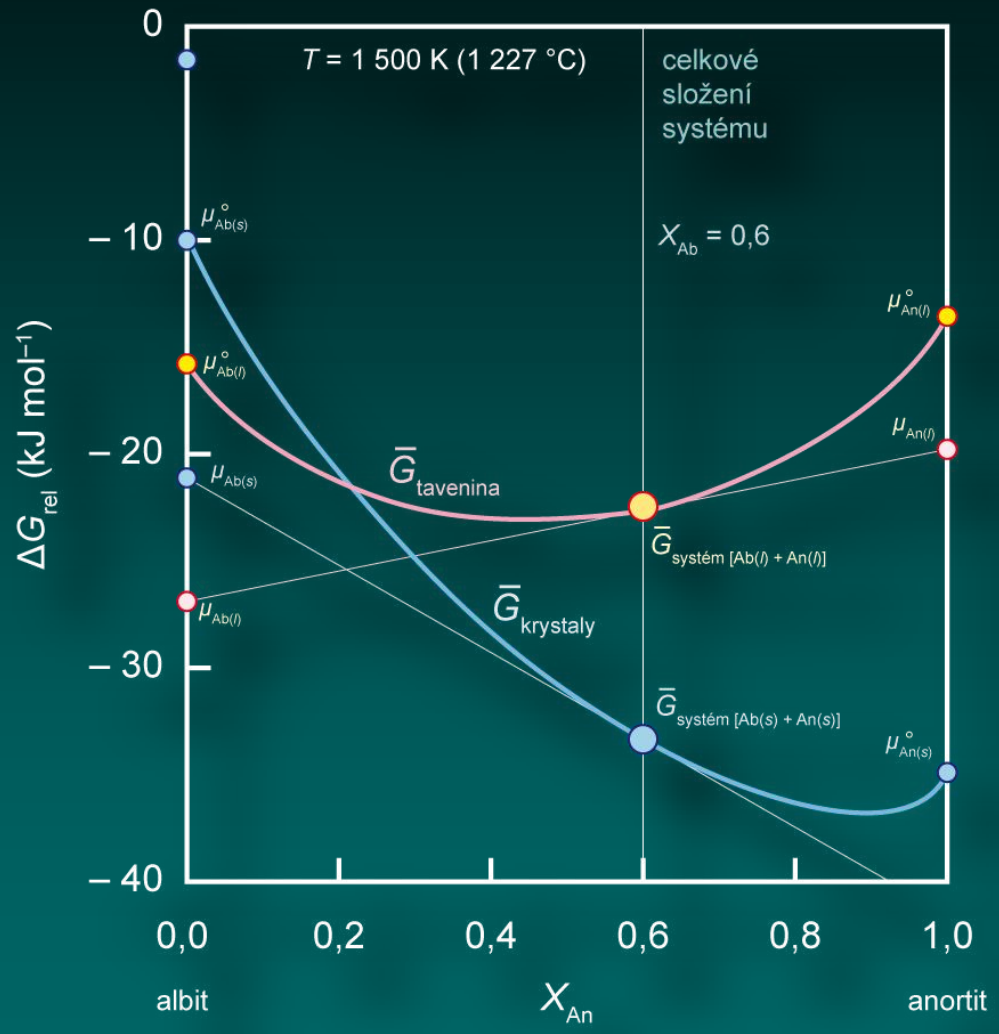




Při 1 675 K je sice chemický potenciál krystalů anortitu nižší než jeho taveniny, pro celkové složení systému X_{An} = 0,6 bude hodnota Gibbsovy funkce pevného roztoku obou složek nižší, než u taveniny, přesto dostane přednost kombinace taveniny o složení $X_{An(l)}$ = 0,355 a pevného roztoku se složením $X_{An(s)}$ = 0,773 . Teplota 1 577 K je poslední teplotou, kdy mohou být v rovnováze krystaly s taveninou o složení X_{An} = 0,887.

Systém albit-anortit

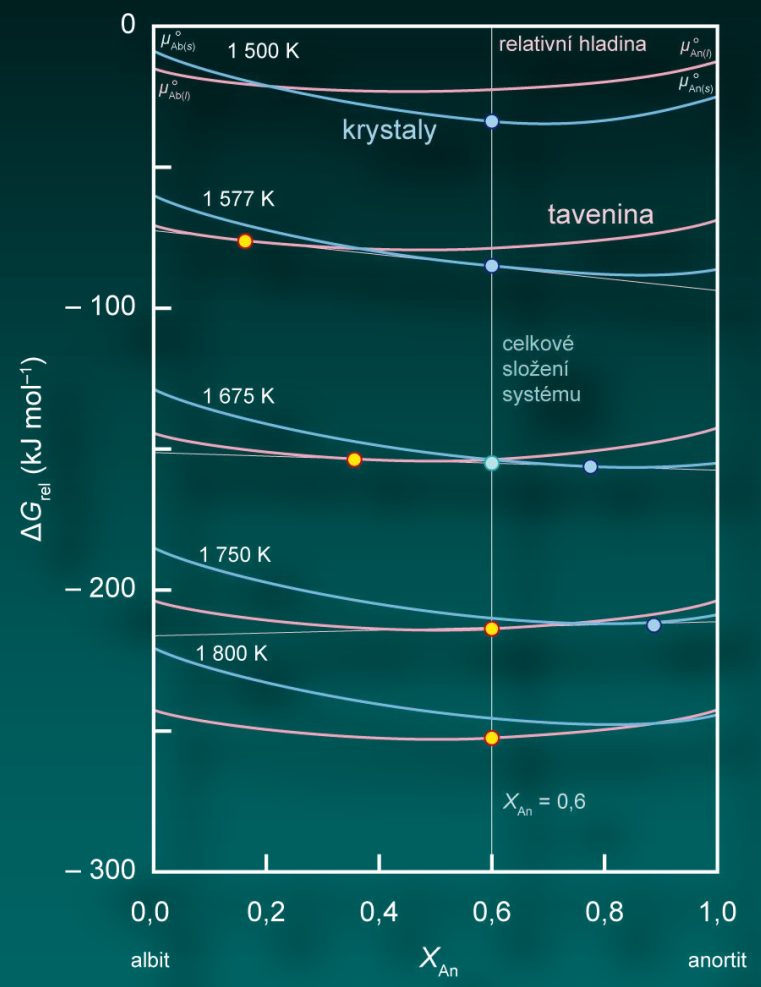
Závislost Gibbsovy funkce systému albit-anortit na složení (krystaly a tavenina)

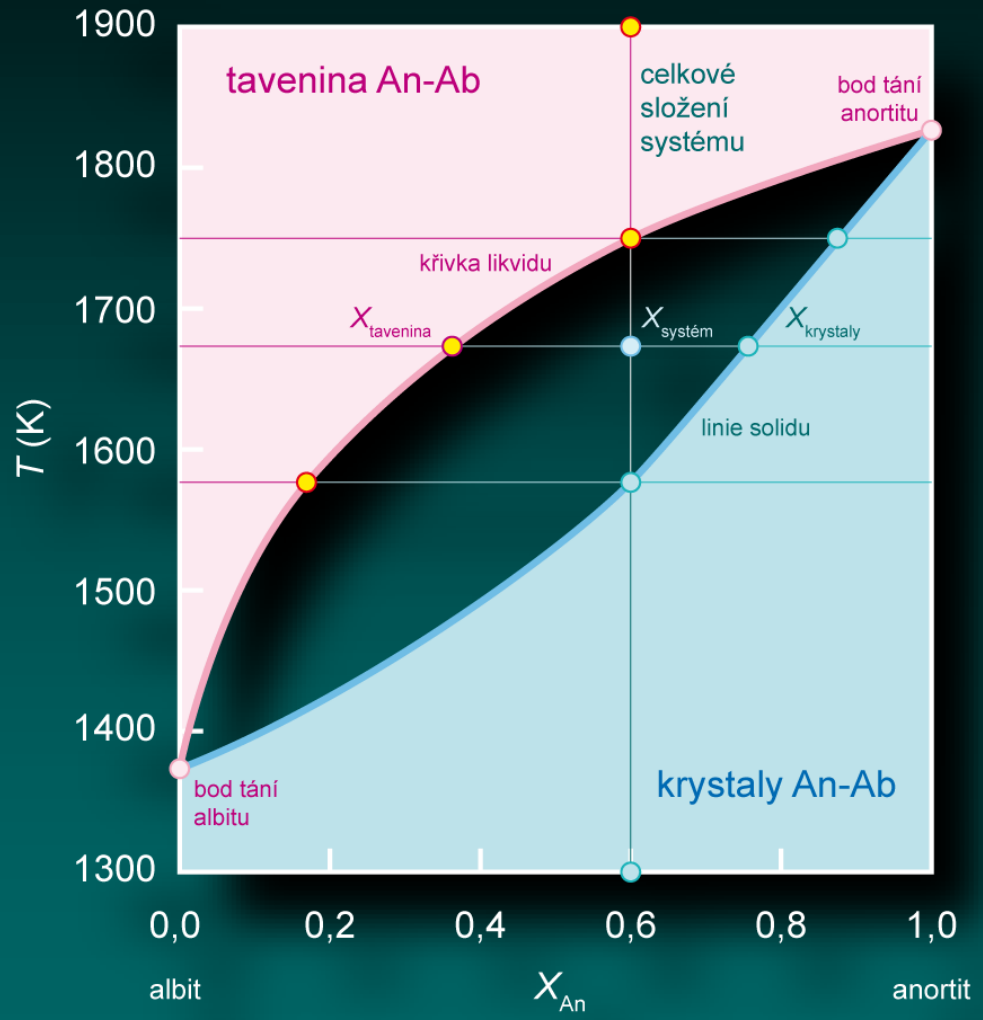


Při 1 500 K je chemický potenciál pevného roztoku obou složek nižší než odpovídající taveniny.

Systém albit-anortit

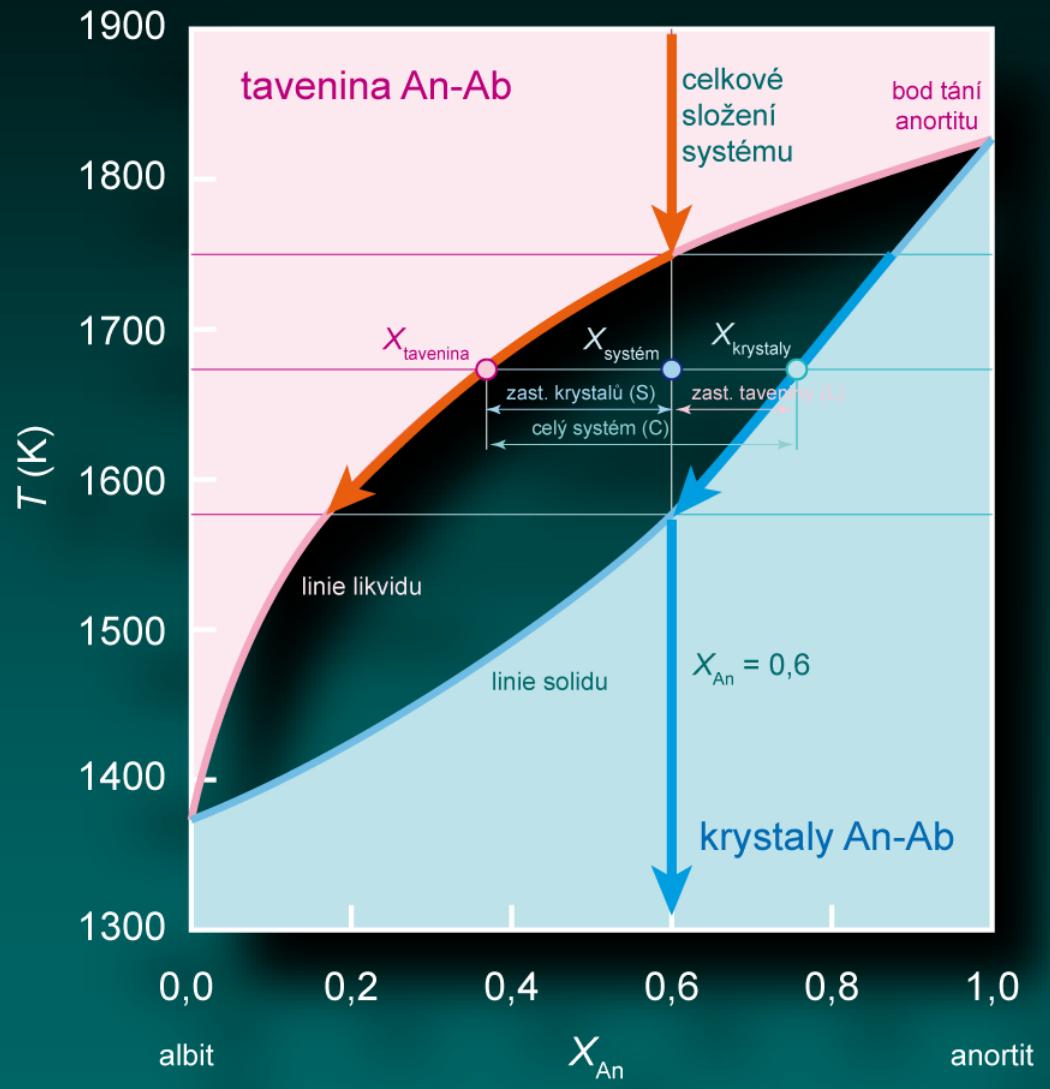
Závislost Gibbsovy funkce systému albit-anortit na složení a teplotě (krystaly a tavenina) a fázový diagram.

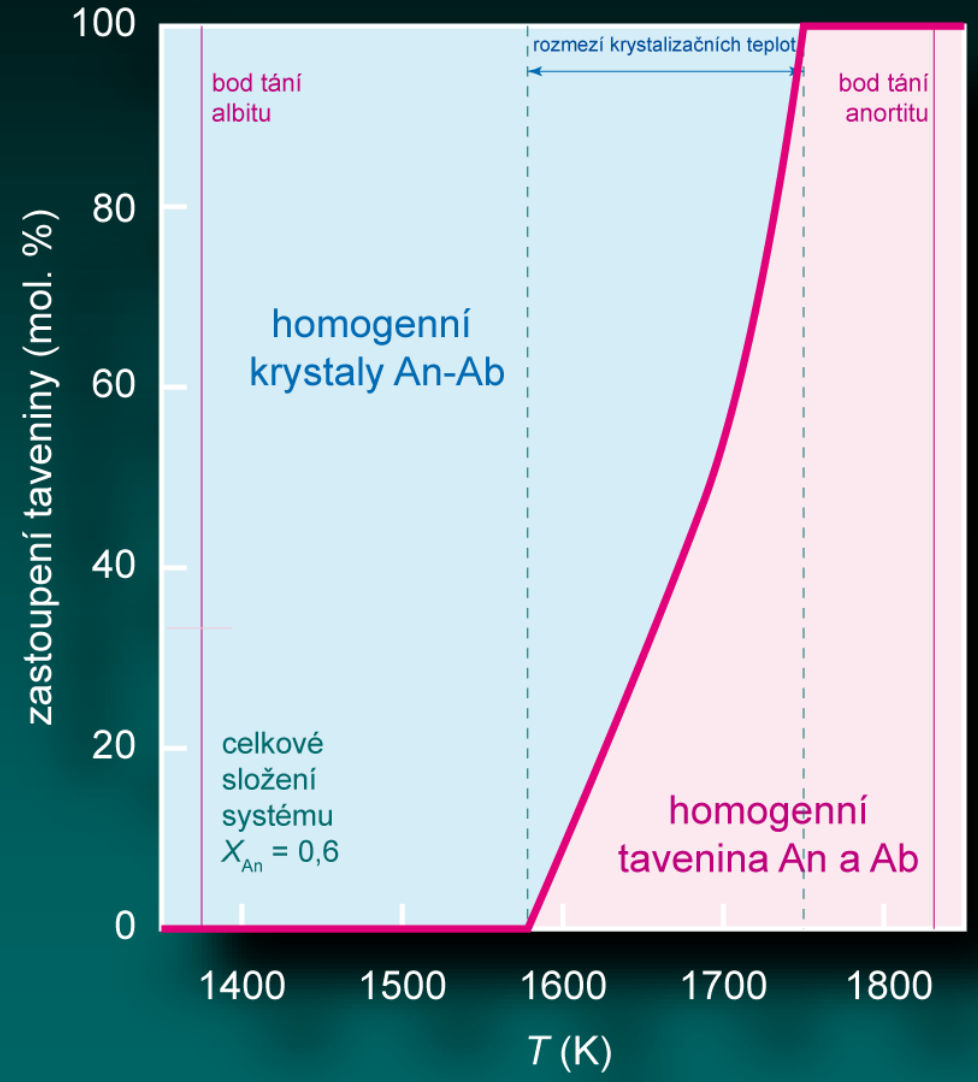




Ze závislosti rovnovážné konstanty na teplotě je možné přímo vypočítat složení taveniny, která je v rovnováze s pevným roztokem (zároveň je to stav s minimální hodnotou Gibbsovy funkce systému).

Systém albit-anortit





Chemické reakce – homogenní systémy

Rozpouštění CO_2 ve vodě

2×10^{-5} molu CO_2 v 1 l vzduchu je uvedeno do kontaktu s 1 l vody

$$\mathrm{CO_2}(g) \rightarrow \mathrm{CO_2}(aq)$$

$$K = \frac{\mathrm{CO_2}(aq)}{\mathrm{CO_2}(g)}$$

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

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

$$K = \frac{\mathrm{CO_2}(aq)}{\frac{p_{\mathrm{CO_2}(g)}}{p^\circ}}$$

$$pV = nRT$$

$$p_{\mathrm{CO_2}(g)} = \frac{n_{\mathrm{CO_2}(g)}RT}{V}$$

Při rozpuštění x molů $CO_2(aq)$ ve vodě

$$\mathrm{CO_2}(aq) = x$$

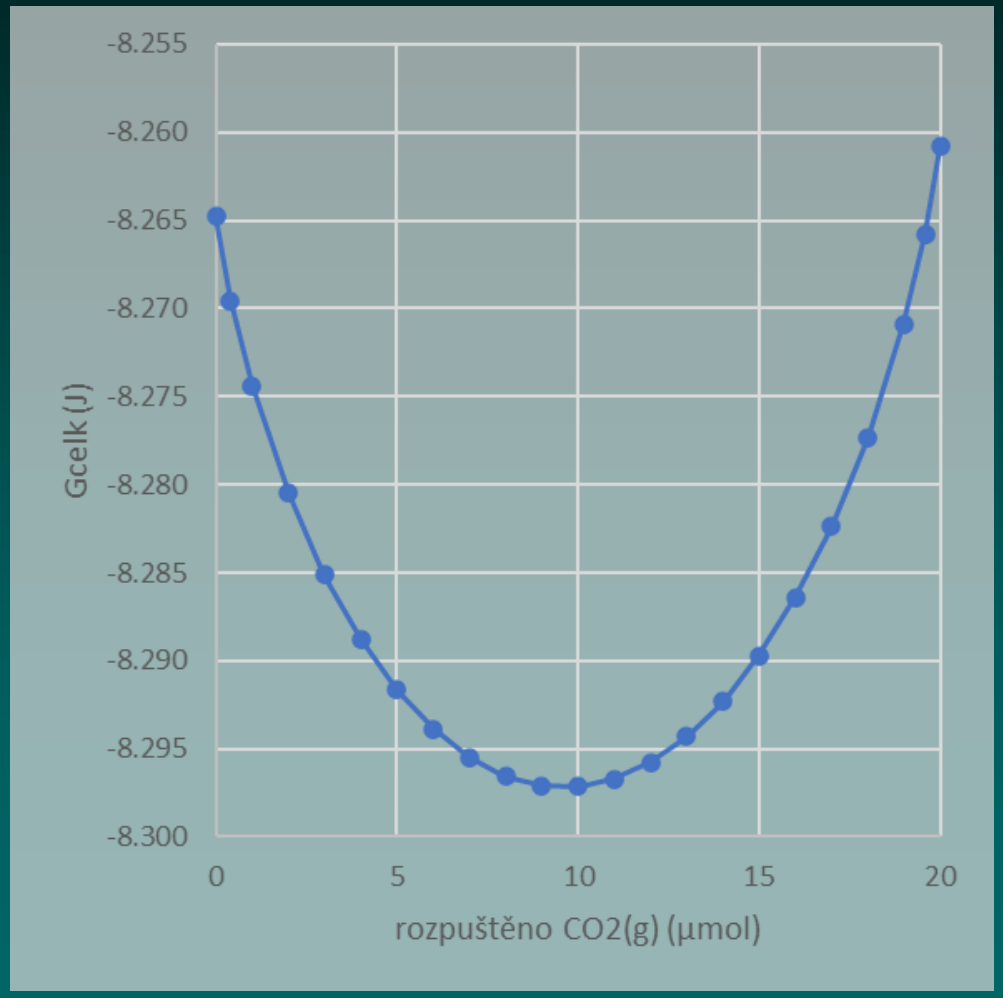
bude počet molů $CO_2(g)$ v plynné fázi roven $n^\circ_{\mathrm{CO_2}(g)} - x$.

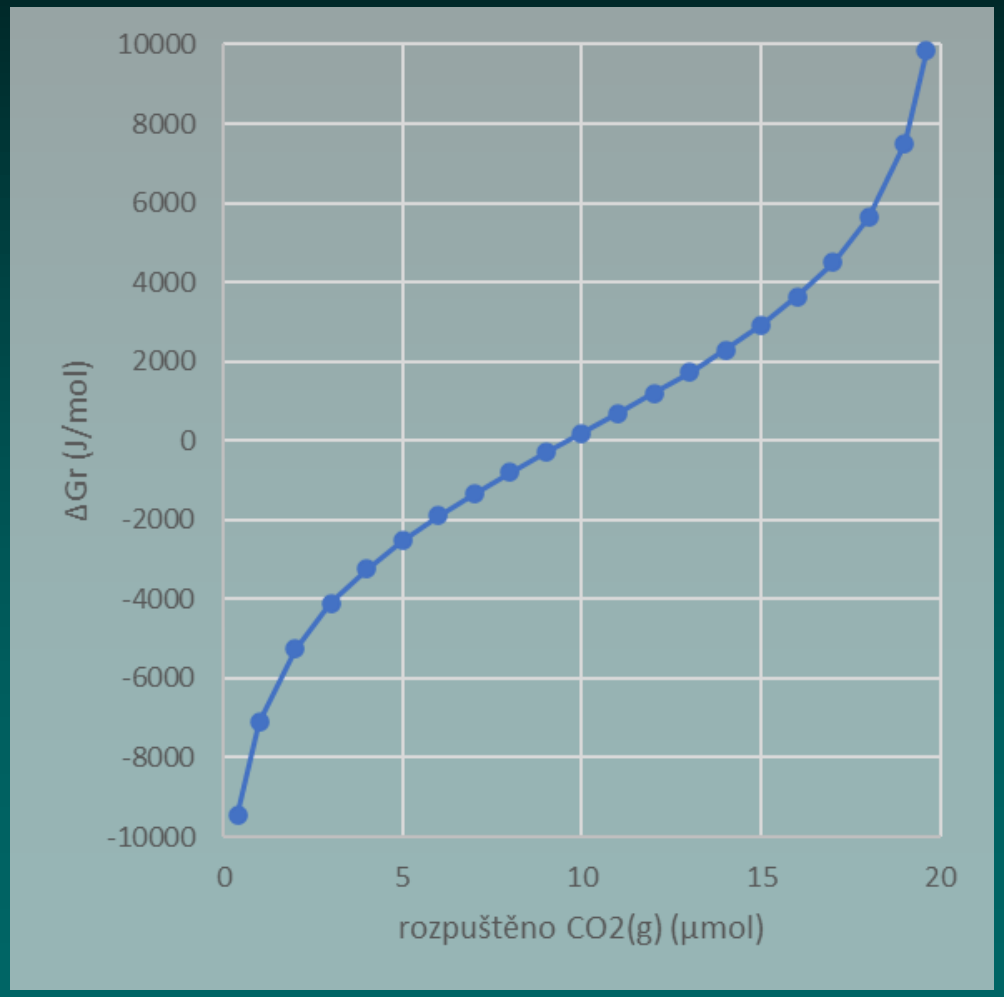
$$K = \frac{xp^\circ}{\frac{\left(n^\circ_{\mathrm{CO_2}} - x\right)RT}{V}}$$

$$x = \frac{KRTn^\circ_{\mathrm{CO_2}}}{p^\circ V + KRT}$$

Chemické reakce – homogenní systémy

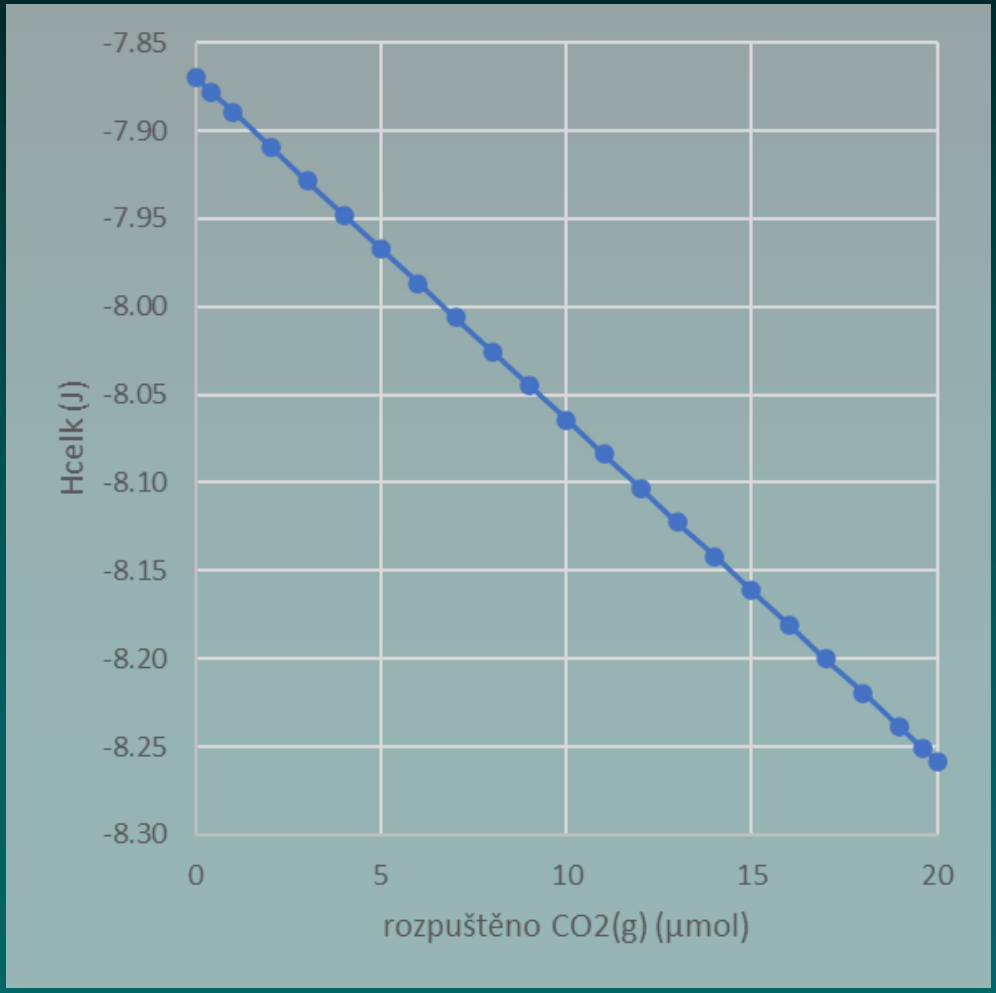
$$CO_2(g) \rightarrow CO_2(aq)$$

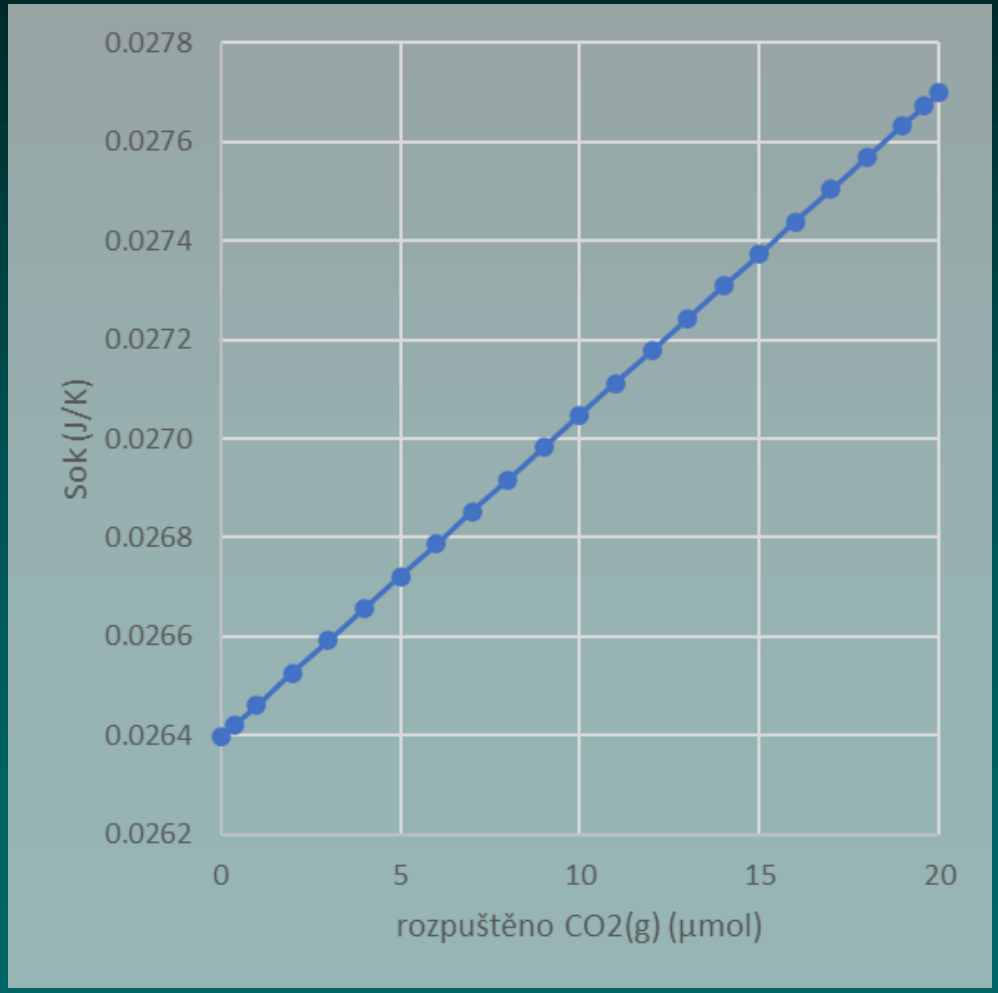


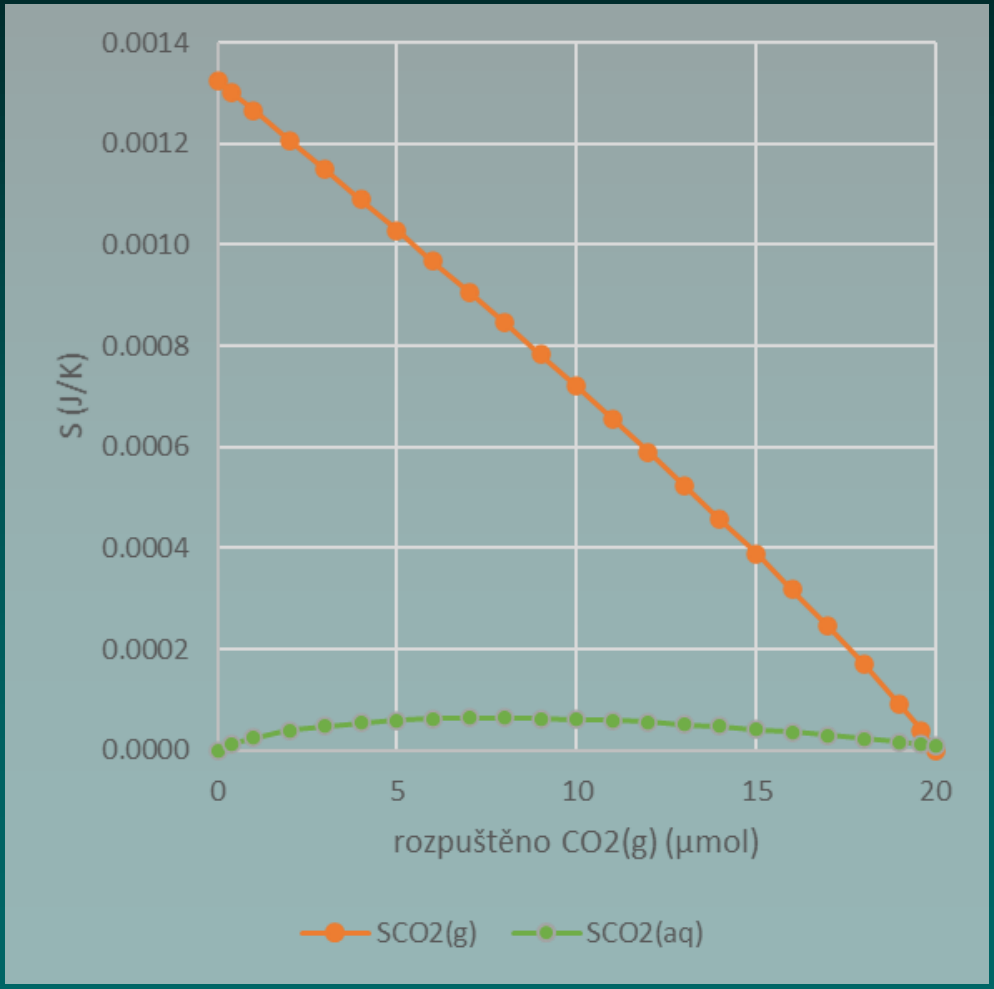
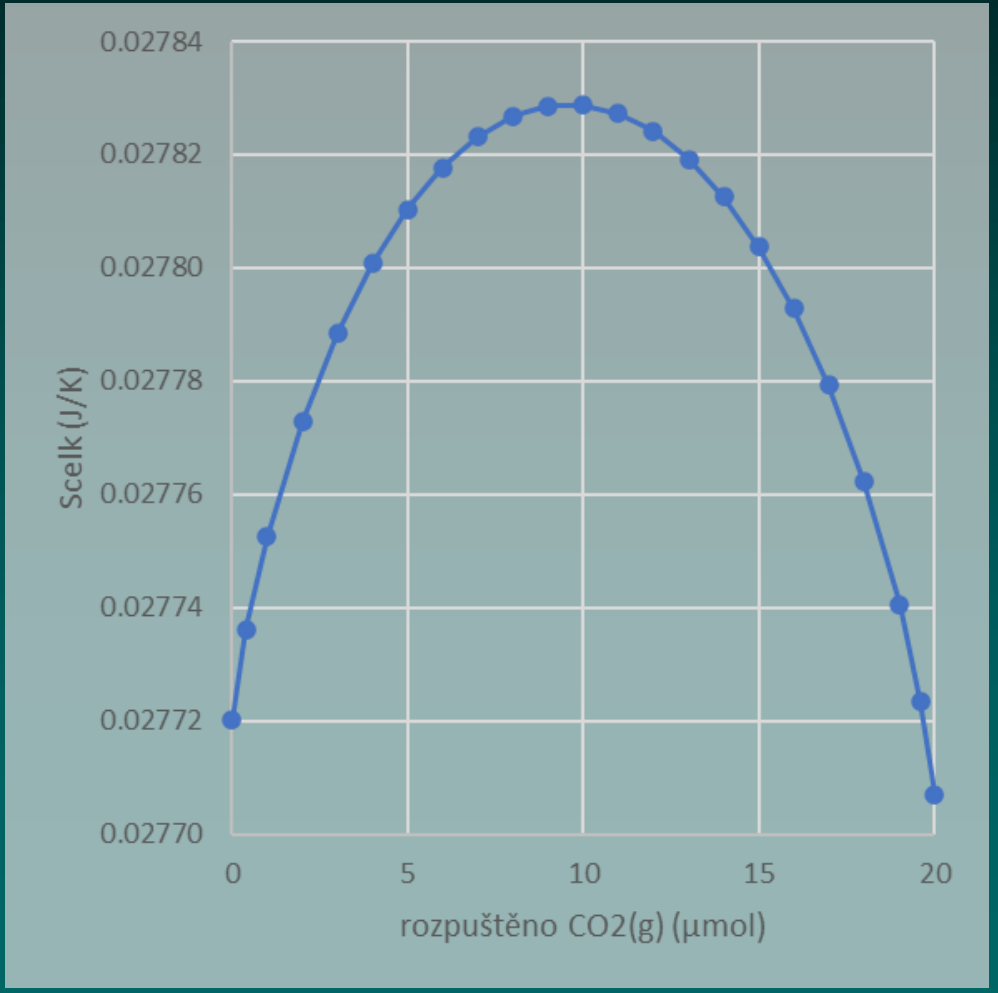


Chemické reakce – homogenní systémy

$$CO_2(g) \rightarrow CO_2(aq)$$





Chemické reakce – homogenní systémy

$$CO_2(g) \rightarrow CO_2(aq)$$