

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.

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.

Systemy s konstantním složením fází

Jednosložkové soustavy
(fázové přeměny čistých látek)

Tání

Var

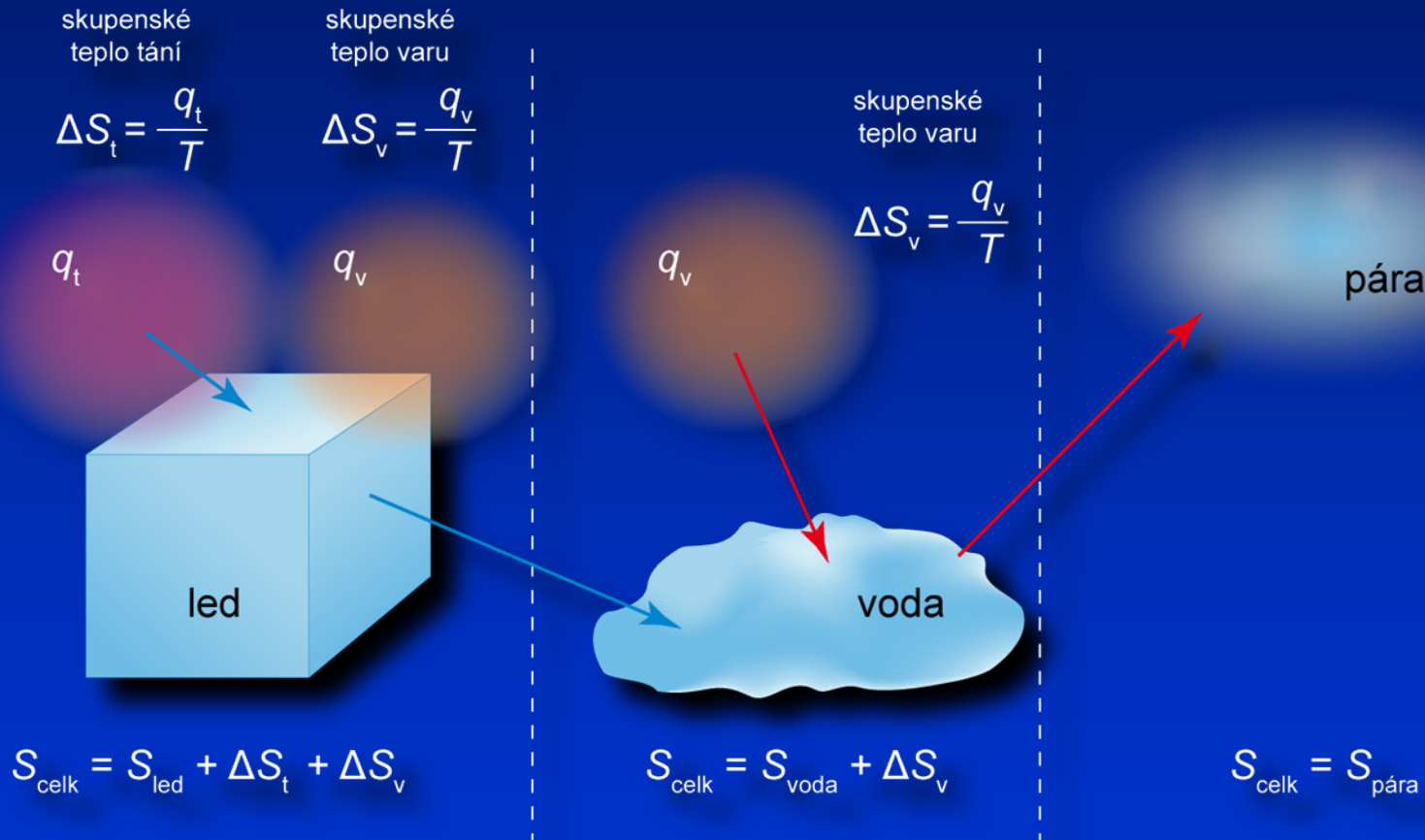
Sublimace

Polymorfní přeměny

Může se měnit pouze teplota a tlak, složení zůstává konstantní

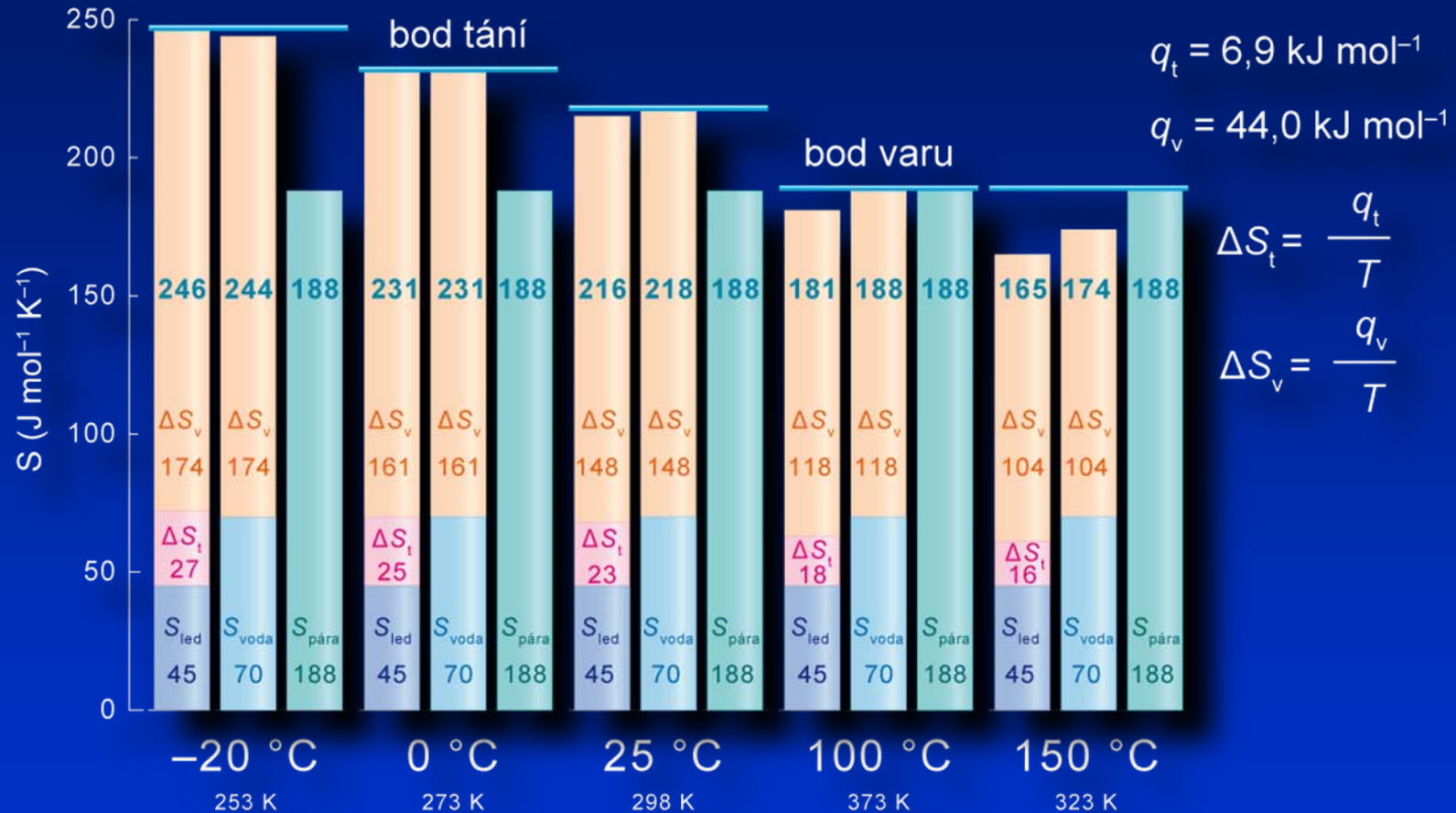
Porovnání celkových entropií

Principiální uchopení



Složky entropií systému s H₂O v různých stavech.

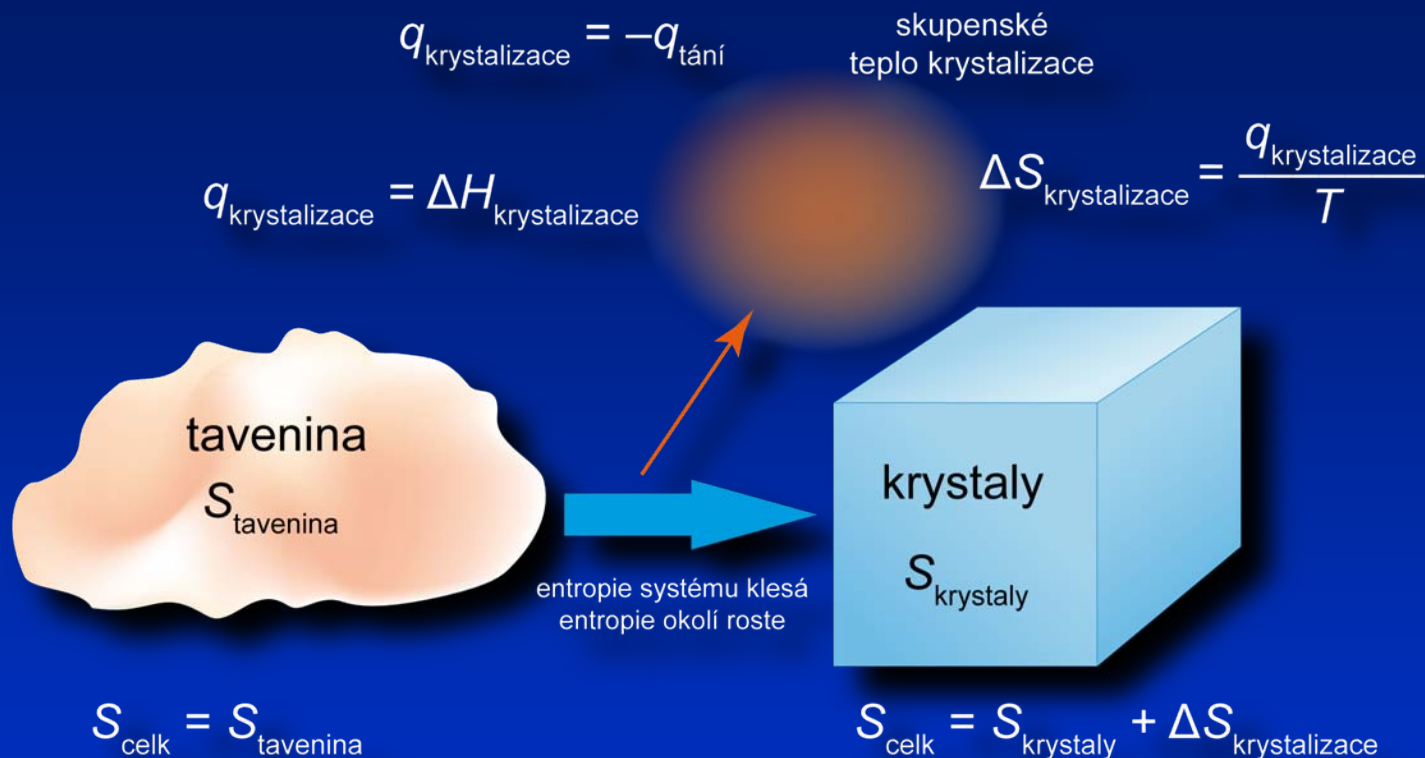
Celkové entropie systému s H₂O



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.

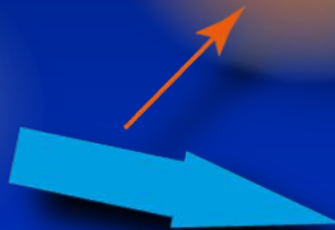
Porovnání entropie systému při kondenzaci

$$q_{\text{kondenzace}} = -q_{\text{varu}} \quad \text{skupenské teplo kondenzace}$$

$$q_{\text{kondenzace}} = \Delta H_{\text{kondenzace}}$$

$$\Delta S_{\text{kondenzace}} = \frac{q_{\text{kondenzace}}}{T}$$

pára
 $S_{\text{pára}}$



tavenina

S_{tavenina}

entropie systému klesá
entropie okolí roste

$$S_{\text{celk}} = S_{\text{pára}}$$

$$S_{\text{celk}} = S_{\text{tavenina}} + \Delta S_{\text{kondenzace}}$$

Porovnání entropie systému při polymorfní přeměně

$$q_{\beta-\alpha \text{ přeměny}} = -q_{\alpha-\beta \text{ přeměny}}$$

$$q_{\beta-\alpha \text{ přeměny}} = \Delta H_{\beta-\alpha \text{ přeměny}} \quad \text{teplo } \beta-\alpha \text{ polymorfní přeměny}$$

$$\Delta S_{\beta-\alpha \text{ přeměny}} = \frac{q_{\beta-\alpha \text{ přeměny}}}{T}$$

krytal s vyšší symetrií
(nižším uspořádáním,
vyšší entropií)

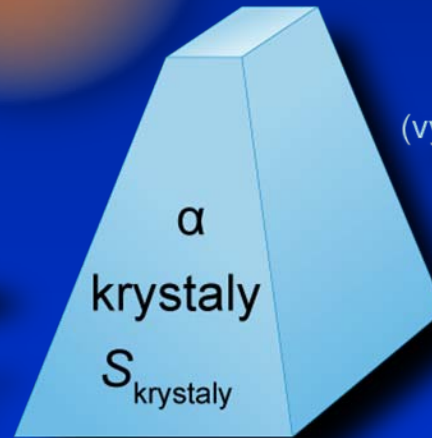


$$S_{\text{celk}} = S_{\beta\text{-krystaly}}$$

$q_{\beta-\alpha \text{ přeměny}}$



entropie systému klesá
entropie okolí roste



krytal s nižší symetrií
(vyšším uspořádáním,
nižší entropií)

$$S_{\text{celk}} = S_{\alpha\text{-krystaly}} + \Delta S_{\beta-\alpha \text{ přeměny}}$$

Závislost stability fází a teplotě a tlaku

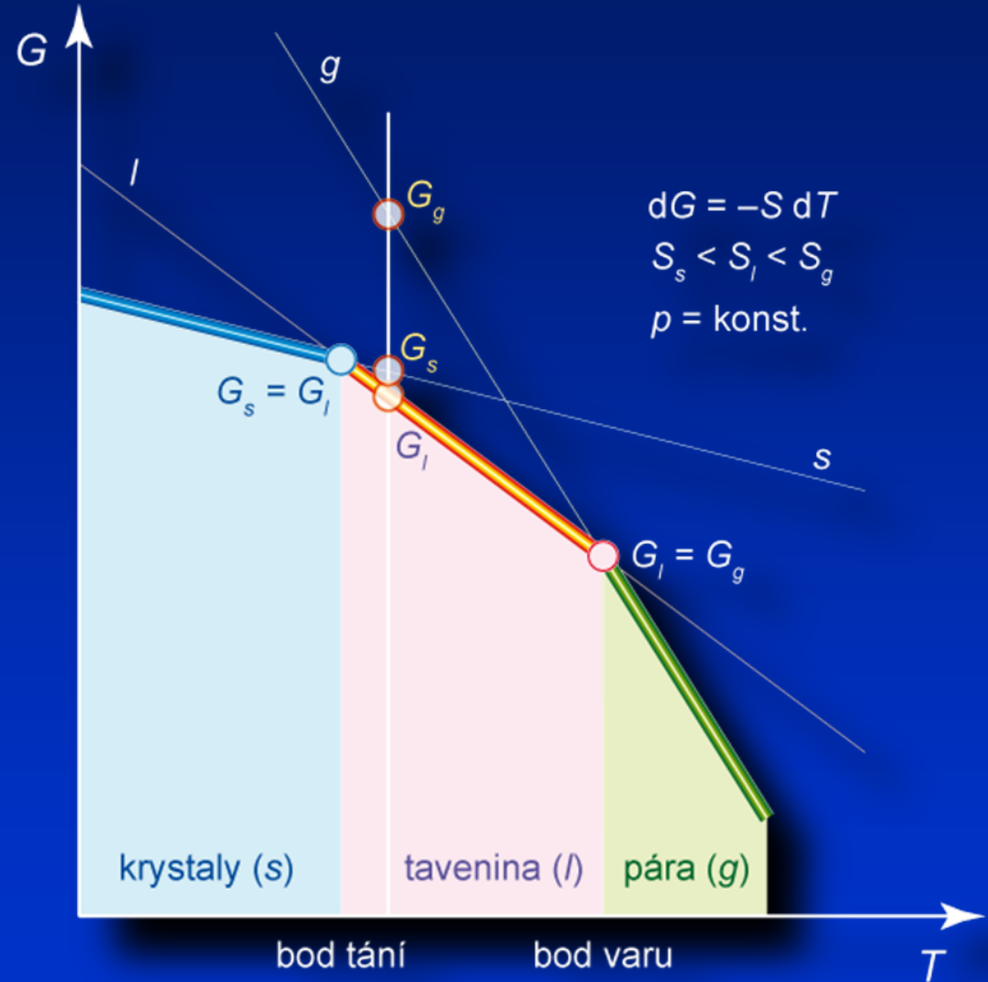
Může se měnit teplota, tlak a složení zůstávají konstantní.

T $p = \text{konst.}$

e149 $dG = -SdT + Vdp$

e150 $dG = -SdT$

e151 $G = G^{\circ} - S(T - T^{\circ})$



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 $T = \text{konst.}$

e149

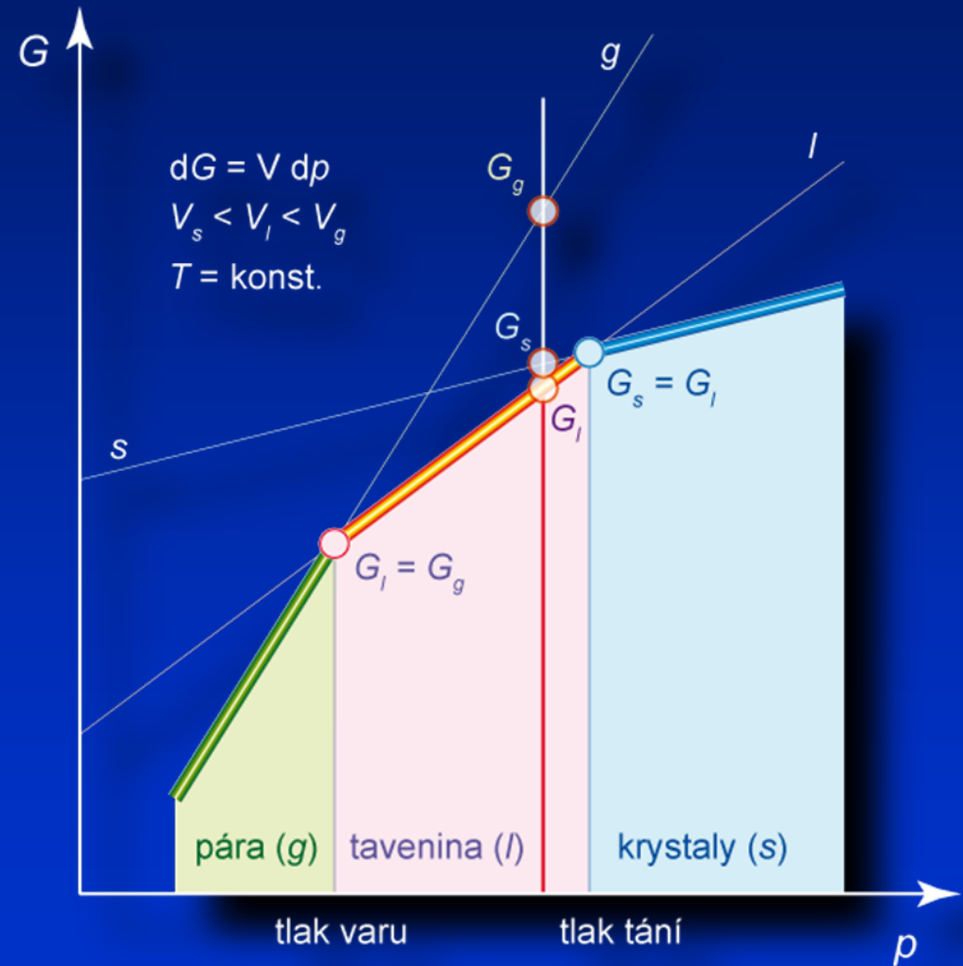
$$dG = -SdT + Vdp$$

e152

$$dG = Vdp$$

e153

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

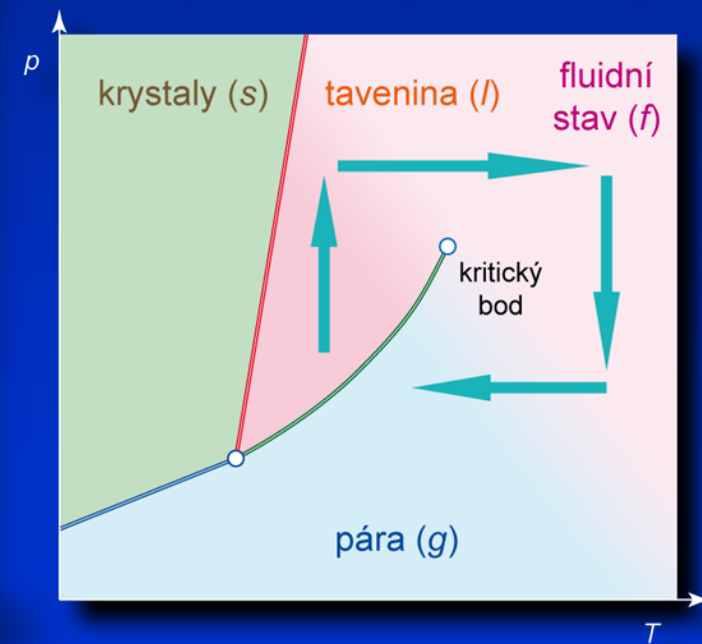
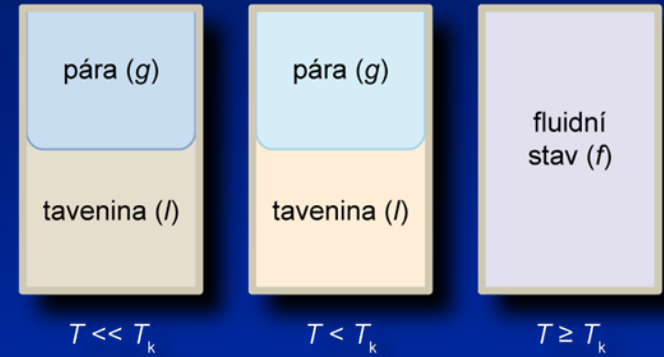
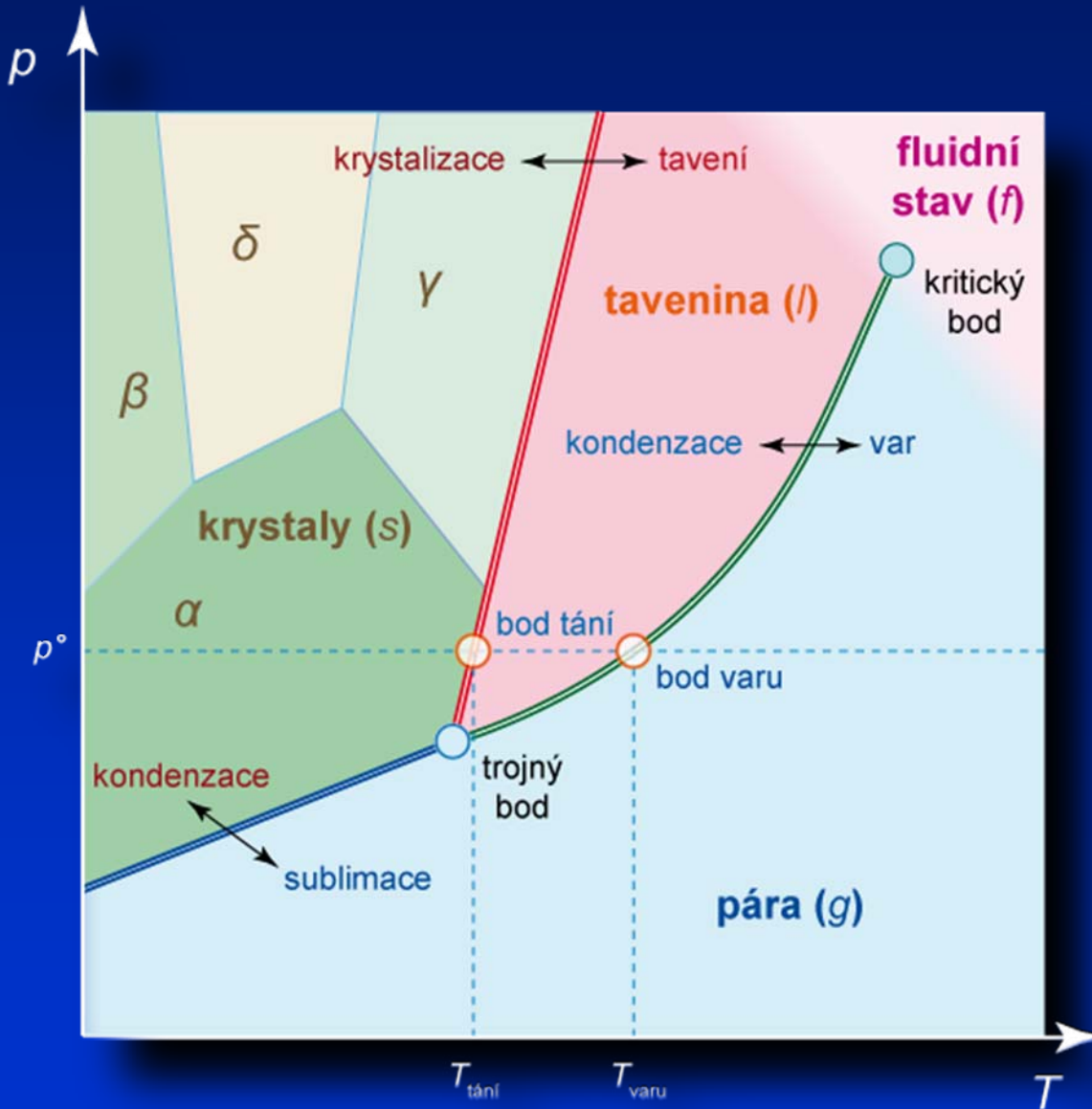


o43

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).

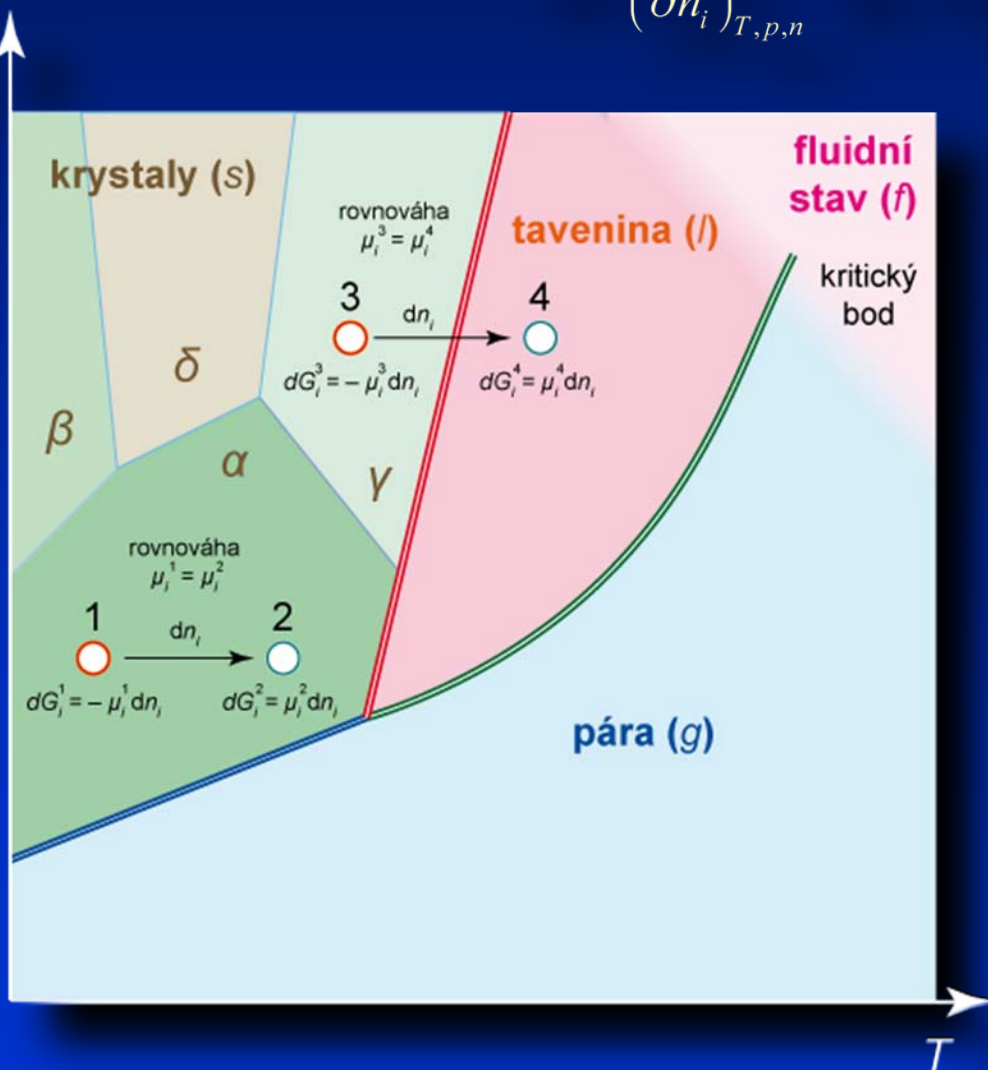
S rostoucím tlakem roste Gibbsova funkce přímo úměrně vlastnímu objemu látek. Pro plyny roste nejrychleji, pro pevné látky nejpomaleji. Proto dostávají za vysokých tlaků přednost stav s nejmenším objemem (nejnižší hodnota Gibbsovy funkce).

Fázový diagram



Rovnováha

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n} dn_i = \bar{G}_i dn_i = \mu_i dn_i$$



Pokud je určité množství látky přeneseno z jednoho bodu do druhého, změní se Gibbsova funkce v prvním bodě o $-\mu_i^1 dn_i$ a v druhém bodě o $+\mu_i^1 dn_i$. Celková změna je $dG = (\mu_i^2 - \mu_i^1) dn_i$. Pokud je chemický potenciál v prvním bodě vyšší než ve druhém, je přechod spojen s poklesem G a dojde k němu spontánně. Pouze když platí $\mu_i^1 = \mu_i^2$ a chemické potenciály dané látky se v různých částech systému vyrovnají, nedochází k další změně G . V tomto případě dosahuje systém minimální hodnoty Gibbsovy funkce a maximální entropie. Tento stav je označen jako **rovnováha**. To platí jak pro přechody mezi různými body v jedné fázi, tak i mezi fázemi.

Konstrukce fázových hranic

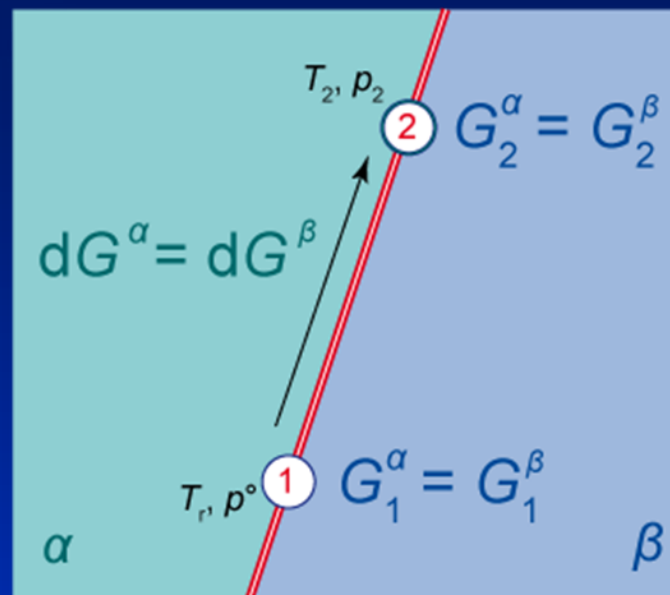
Za rovnováhy v bodě 1 musí platit

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

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

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

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



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

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

Fázové hranice

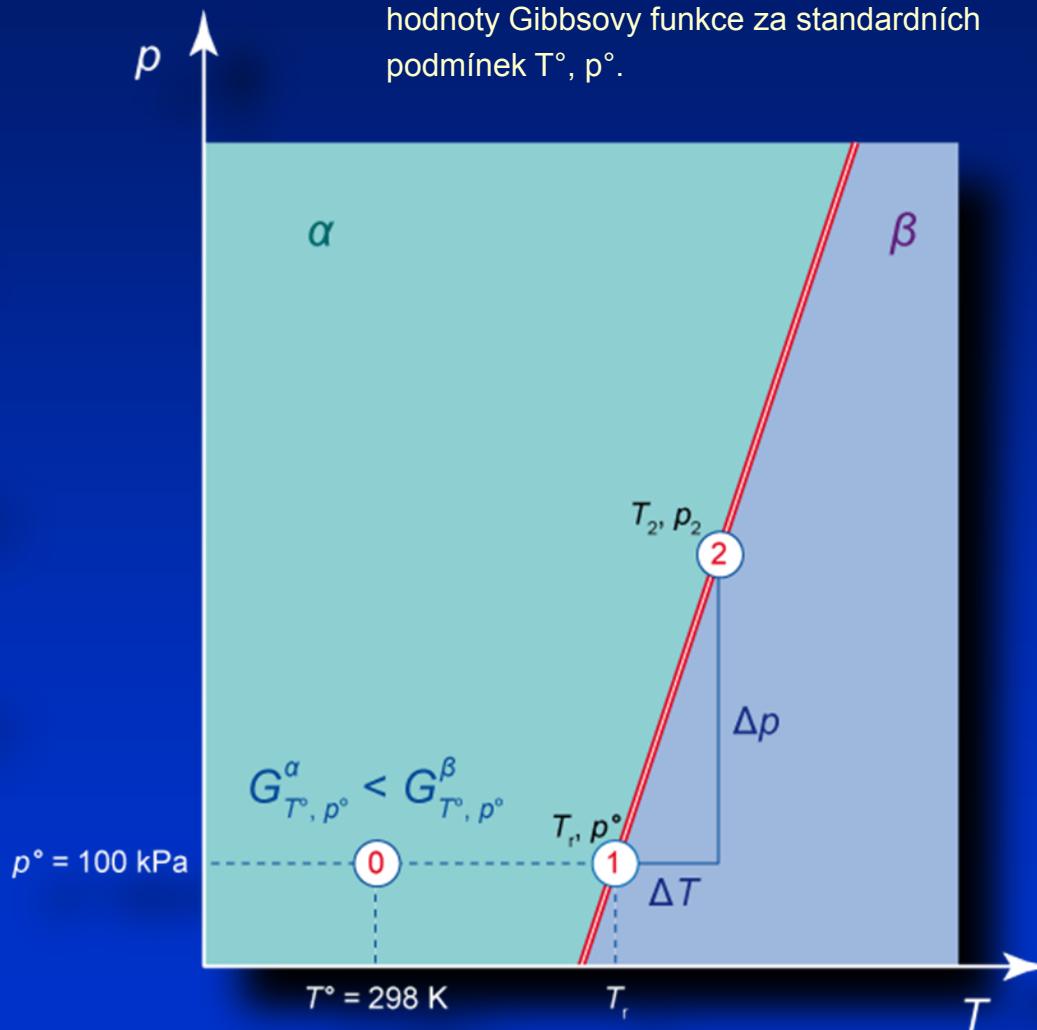
$$dp = \frac{\Delta \bar{S}^{\beta-\alpha}}{\Delta \bar{V}^{\beta-\alpha}} dT$$

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

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

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

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° .



Fázové hranice

Pro změnu entropie platí

$$\Delta \bar{S} = \frac{q_p}{T} = \frac{\Delta \bar{H}}{T}$$

$$dp = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} dT$$

Dosazením do

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta \bar{V}} \int_{T_1}^{T_2} d \ln T$$

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta \bar{H}}{\Delta \bar{V}} (\ln T_2 - \ln T_1)$$

dostáváme Clapeyronovu rovnici

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}}$$

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Fázové hranice

Pro změnu mezi (g) a (l) nebo (s) – $V(g) \gg V(l), V(s)$

$$\Delta \bar{V} \approx \bar{V}(g)$$

$$d \ln p = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\bar{V}(g) = \frac{RT}{p}$$

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT$$

Dosazením do

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}}$$

$$\ln p_2 - \ln p_1 = -\frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

dostáváme Clausius-Clapeyronovu rovnici

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

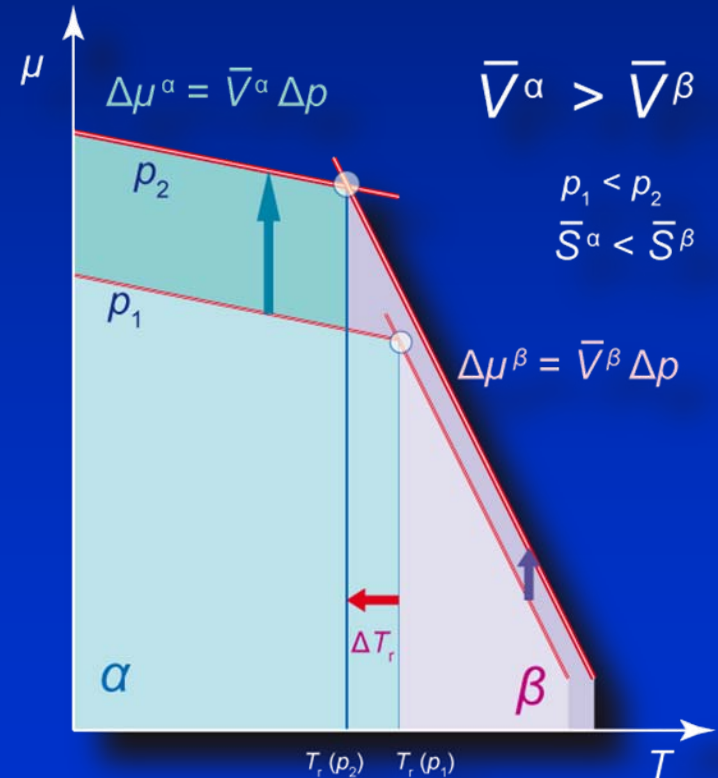
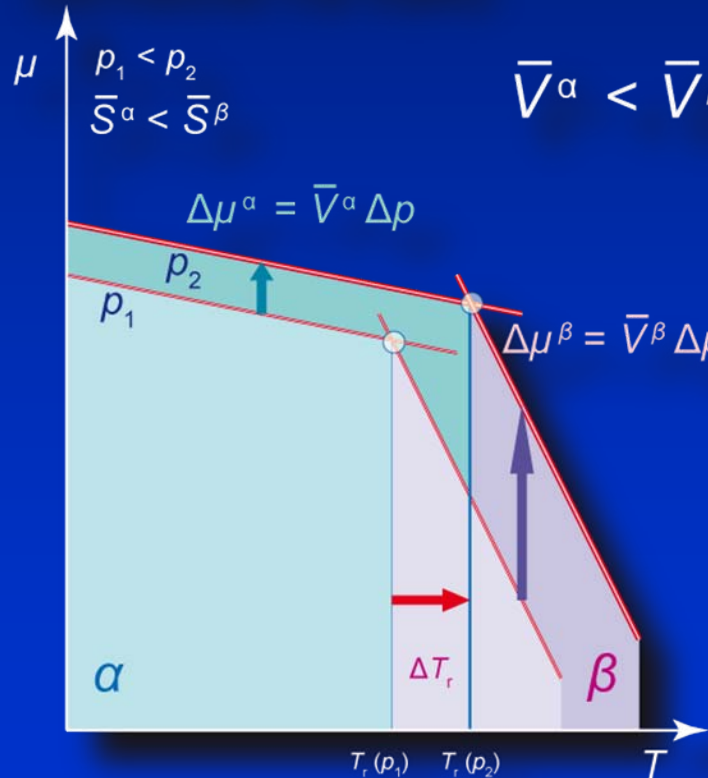
$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{RT^2}$$

$$p_2 = p_1 e^{\frac{\Delta \bar{H}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Tlaková závislost fázové stability

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T = \bar{V}$$

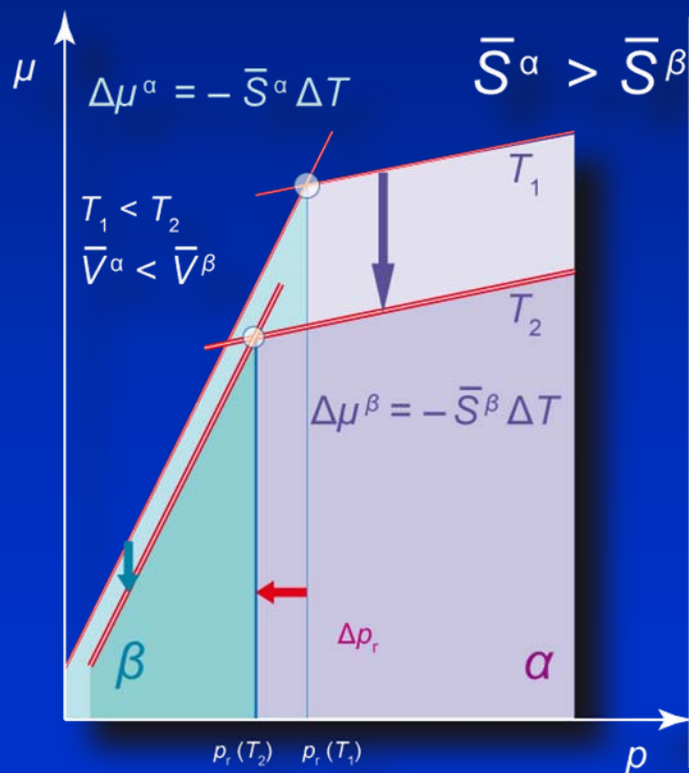
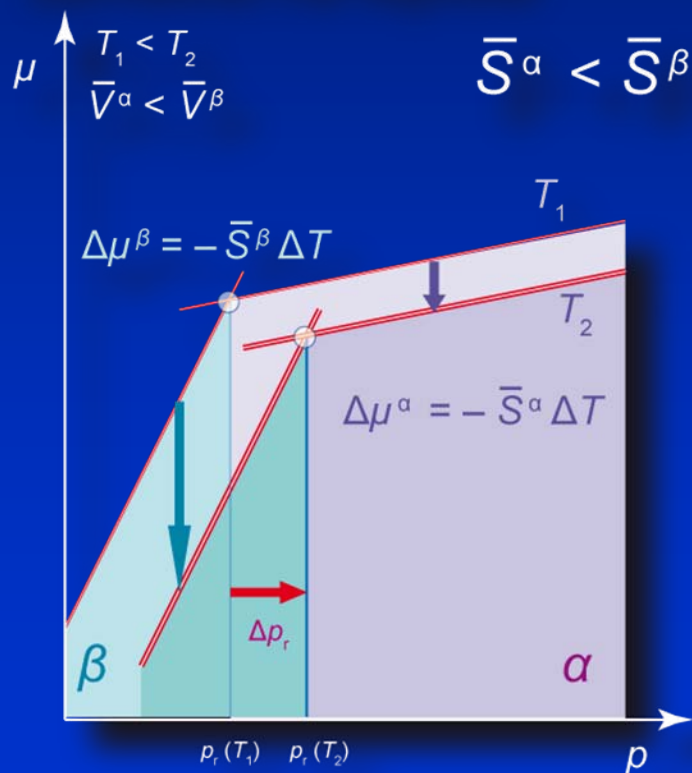
závislost na tlaku



Teplotní závislost fázové stability

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

závislost na teplotě



Jednotlivé případy

Tání

Var

Sublimace

$$e186 \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{tání}}}{T_{\text{tání}} \Delta \bar{V}_{\text{tání}}}$$

$$e189 \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{var}}}{T_{\text{var}} \Delta \bar{V}_{\text{var}}}$$

$$e193 \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{sub}}}{RT_{\text{sub}}^2}$$

$$e187 \quad p_2 = p_1 + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{tání}}}{\Delta \bar{V}_{\text{tání}}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$e190 \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{var}}}{RT^2}$$

$$e194 \quad p_2 = p_1 e^{-\frac{\Delta \bar{H}_{\text{sub}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$e188 \quad T_2 = T_1 e^{\frac{\Delta \bar{V}_{\text{tání}}}{\Delta \bar{H}_{\text{tání}}}(p_2 - p_1)}$$

$$e191 \quad \ln p_2 = \ln p_1 - \frac{\Delta \bar{H}_{\text{var}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$e192 \quad p_2 = p_1 e^{-\frac{\Delta H_{\text{var}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Trojný bod

Pro fázovou hranici mezi α a β platí

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

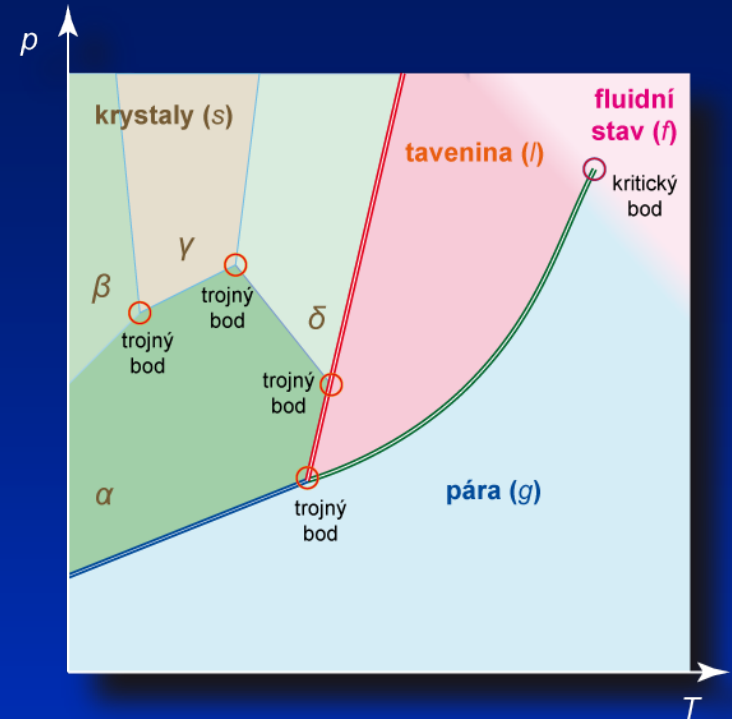
$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta\bar{S}^{\beta-\alpha}}{\Delta\bar{V}^{\beta-\alpha}} (T_2 - T_1)$$

Ve trojném bodě se protíná s fázovou hranicí α a γ

$$p = p^\circ + \frac{\Delta\bar{S}^{\beta-\alpha}}{\Delta\bar{V}^{\beta-\alpha}} (T - T_{r,p^\circ}^{\beta-\alpha})$$

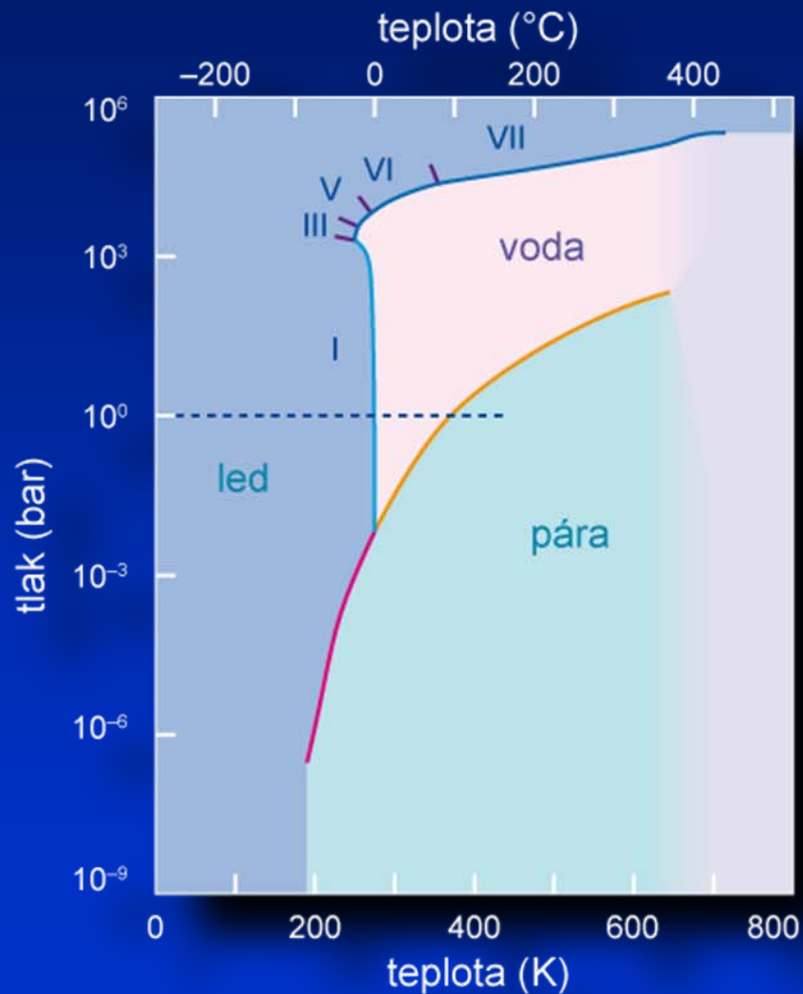
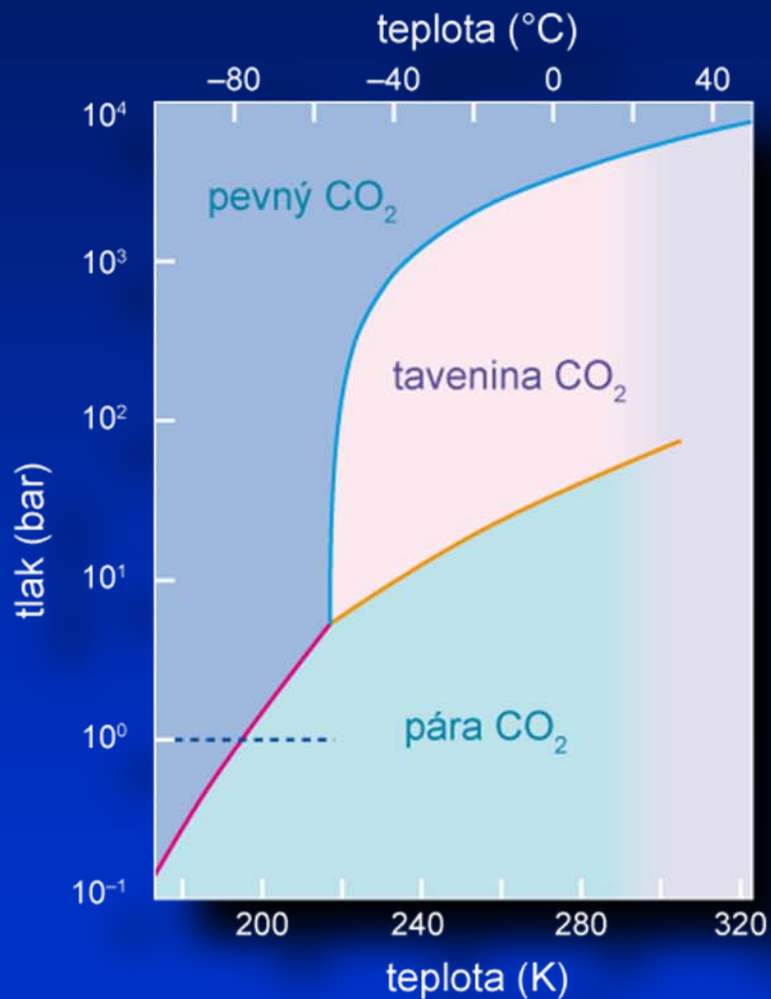
$$p = p^\circ + \frac{\Delta\bar{S}^{\gamma-\alpha}}{\Delta\bar{V}^{\gamma-\alpha}} (T - T_{r,p^\circ}^{\gamma-\alpha})$$

$$p^\circ + \frac{\Delta\bar{S}^{\beta-\alpha}}{\Delta\bar{V}^{\beta-\alpha}} (T_{troj} - T_{r,p^\circ}^{\beta-\alpha}) = p^\circ + \frac{\Delta\bar{S}^{\gamma-\alpha}}{\Delta\bar{V}^{\gamma-\alpha}} (T_{troj} - T_{r,p^\circ}^{\gamma-\alpha})$$



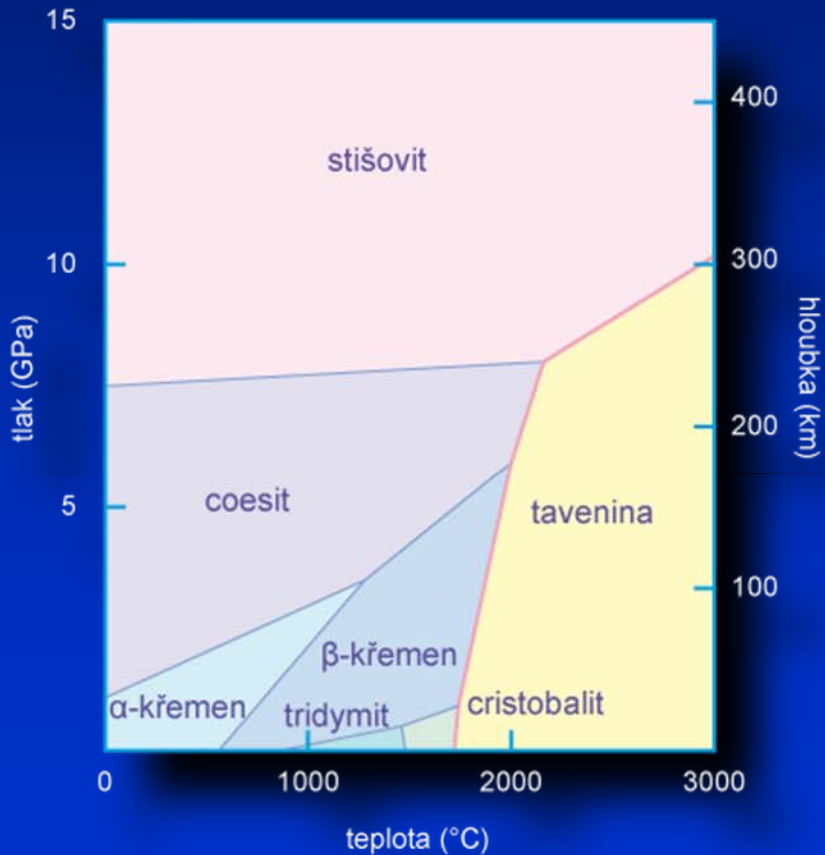
$$T_{troj} = \frac{\frac{\Delta\bar{S}^{\beta-\alpha}}{\Delta\bar{V}^{\beta-\alpha}} T_{r,p^\circ}^{\beta-\alpha} - \frac{\Delta\bar{S}^{\gamma-\alpha}}{\Delta\bar{V}^{\gamma-\alpha}} T_{r,p^\circ}^{\gamma-\alpha}}{\frac{\Delta\bar{S}^{\beta-\alpha}}{\Delta\bar{V}^{\beta-\alpha}} - \frac{\Delta\bar{S}^{\gamma-\alpha}}{\Delta\bar{V}^{\gamma-\alpha}}}$$

Příklady - oxid uhličitý a H₂O

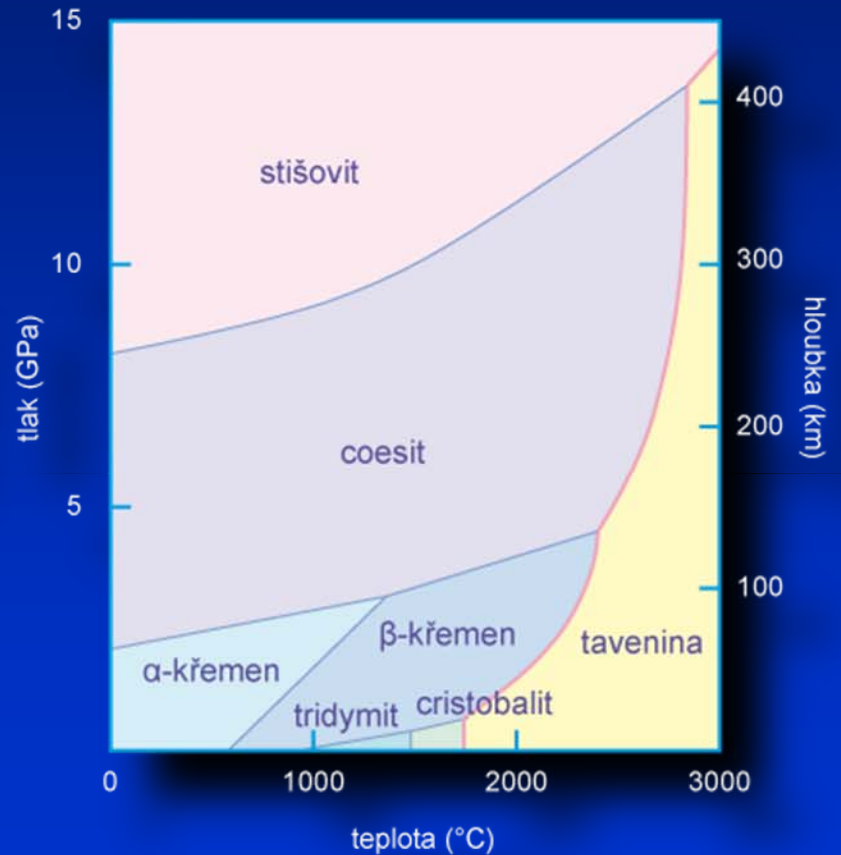


Příklady – oxid křemičitý

vypočítaný



experimentální



Konstrukce fázového diagramu



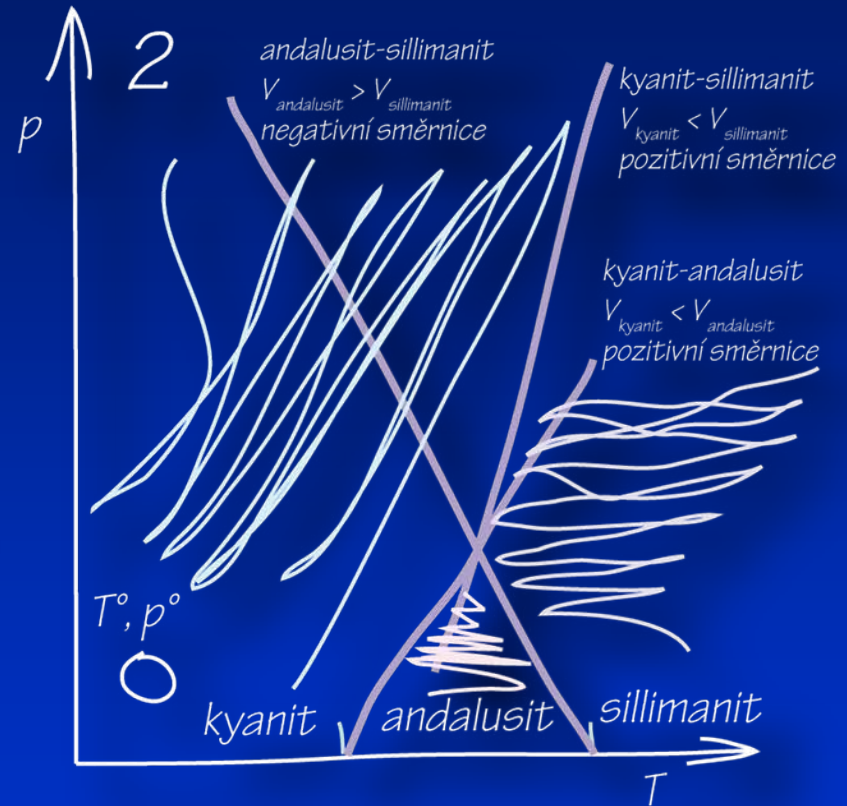
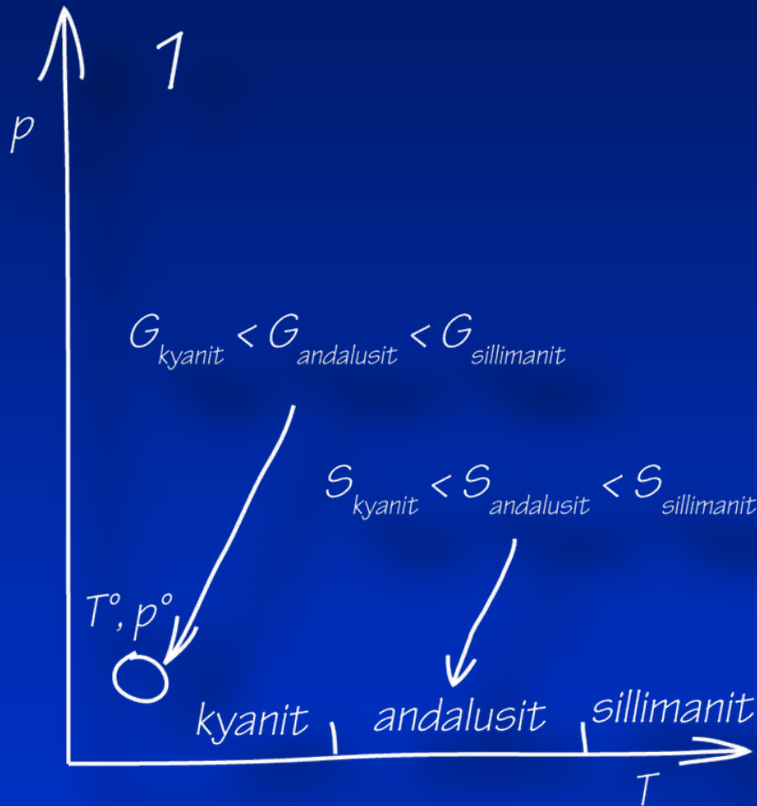
	<i>S</i>	<i>H</i>	<i>G</i>	<i>V</i>	<i>c_p</i>
minerál	kJ/mol K	kJ/mol	kJ/mol	cm ³	kJ/mol K
kyanit	82,80	-2 593 888	-2 618 563	44,15	121,7
andalusit	91,41	-2 589 921	-2 617 161	51,52	122,7
sillimanit	95,39	-2 586 094	-2 614 521	49,86	122,6

minerál	soustava	koordinace		SPI	H
kyanit	triklinický	Al ^{VI}	Si ^{IV}	68	3,60
andalusit	kosočtverečný	Al ^{VI} Al ^V	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

Náčrtek



1. Podle rostoucích entropií musí být minerály na teplotní ose seřazeny v pořadí kyanit-andalusit-sillimanit.
2. Standardní podmínky T° a p° budou ležet v poli kyanitu, protože má za standardních podmínek nejnižší hodnotu Gibbsovy funkce.

3. Z hranic mezi minerály na ose T je možné vést fázové hranice pro rostoucí p : kyanit-andalusit s pozitivní směrnici (kyanit má menší molární objem a proto se bude pole jeho stability rozšiřovat) a andalusit-sillimanit s negativní směrnici (sillimanit má menší molární objem).
4. Vzhledem k opačným směrnici andalusit s rostoucím tlakem vymizí, směrnice kyanit-sillimanit bude pozitivní (kyanit má menší molární objem).

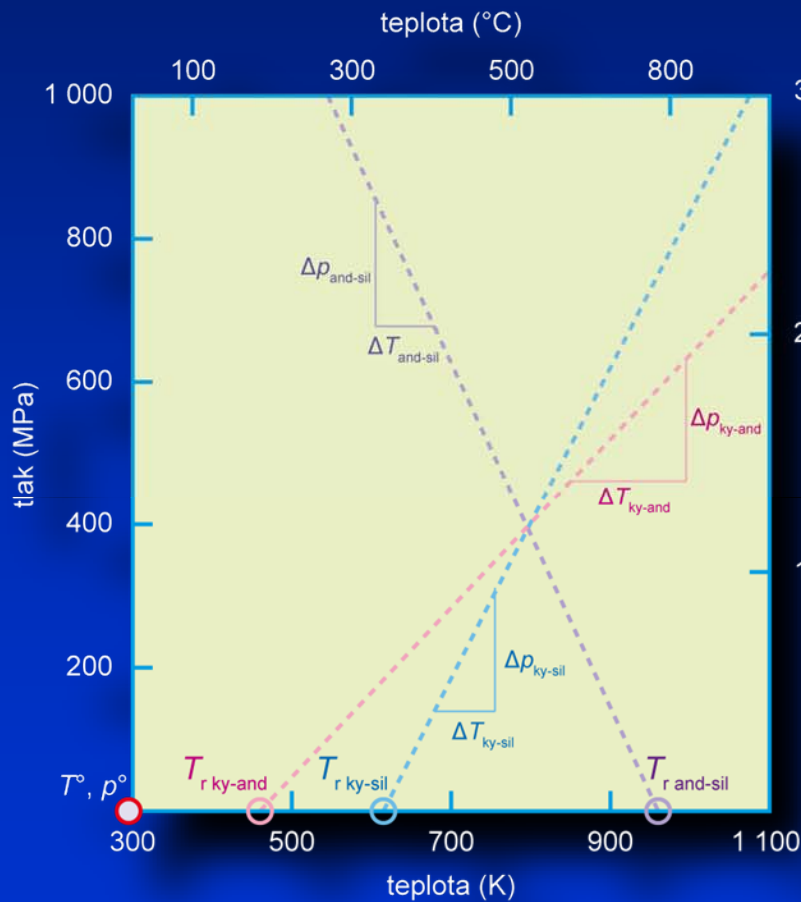
Konstrukce fázového diagramu



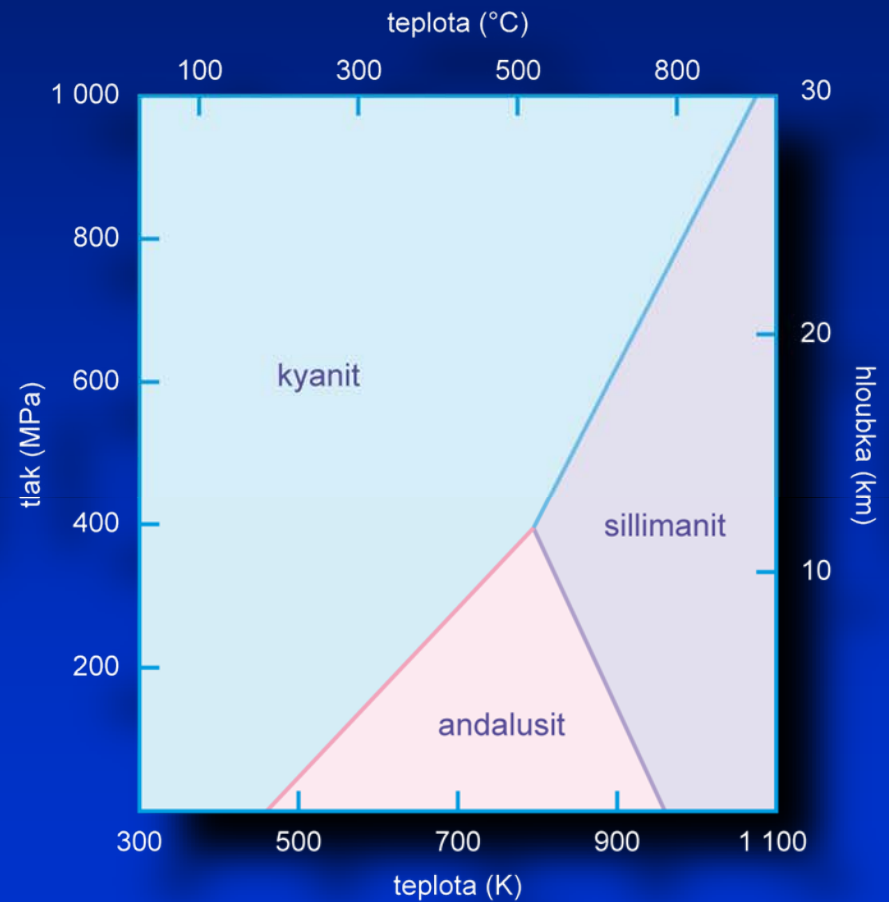
	<i>S</i>	<i>H</i>	<i>V</i>	<i>G</i>
minerál	J/mol K	J/mol	cm ³	J/mol
kyanit	82,80	-2593888	44,15	-2618563
andalusit	91,41	-2589921	51,52	-2617161
sillimanit	95,39	-2586094	49,86	-2614521
Δ kyanit-andalusit	-8,61	-3967	-7,37	-1402
Δ kyanit-sillimanit	-12,59	-7794	-5,71	-4042
Δ andalusit-sillimanit	-3,98	-3827	1,66	-2640
	T_r	dp/dT	T_r	Trojný bod
hranice	K	Pa/K	°C	$T_{\text{troj. b.}}$ (K)
kyanit-andalusit	460,7	1168250	187,6	797,5
kyanit-sillimanit	619,1	2204904	345,9	$p_{\text{troj. b.}}$ (MPa)
andalusit-sillimanit	961,6	-2397590	688,4	393,5

Konstrukce fázového diagramu

linie a pole

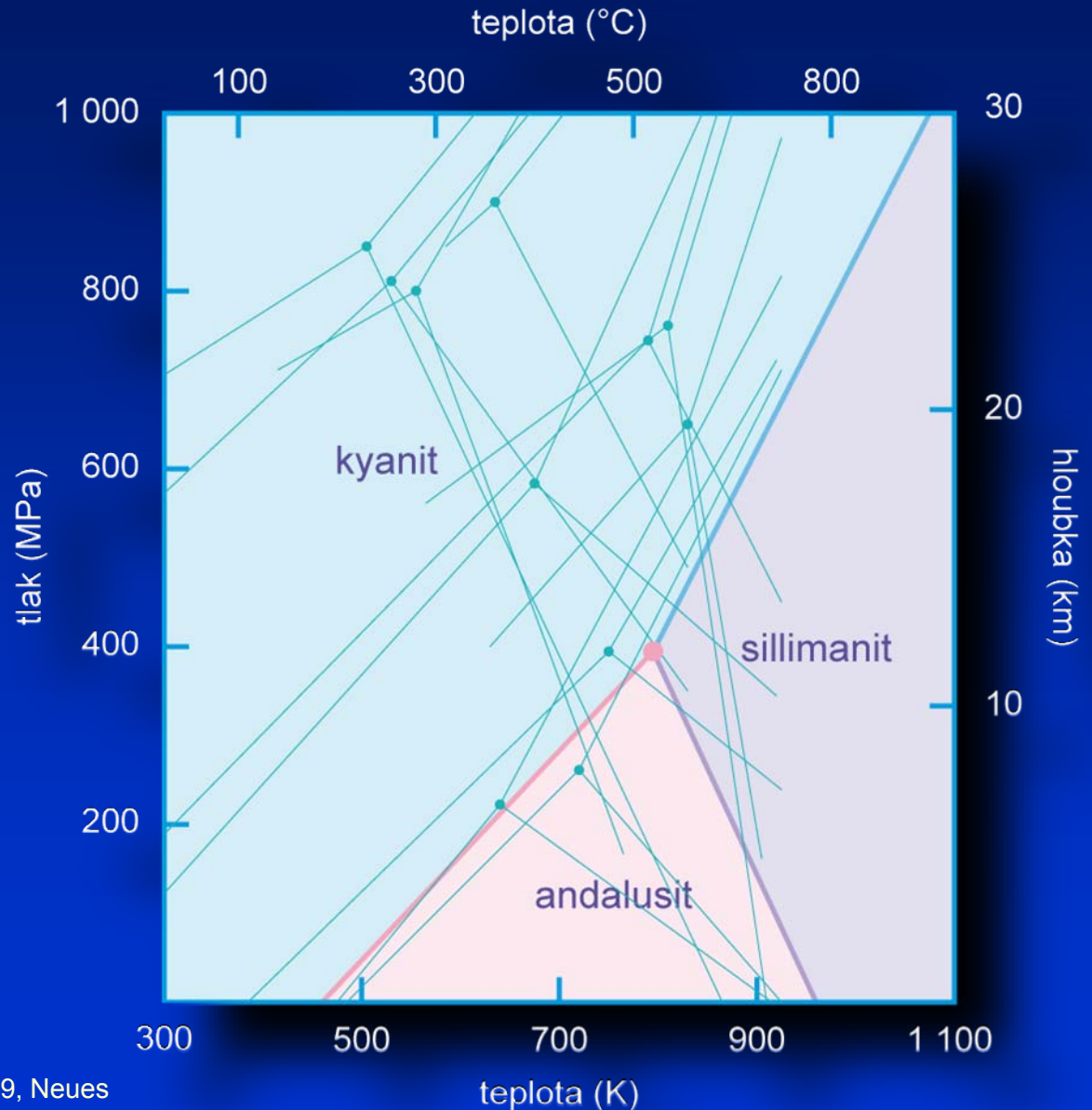


výsledný diagram



Konstrukce fázového diagramu

Porovnání výpočtu s experimentálně zjištěnými hodnotami.



Vícesložkové soustavy s konstantním složením fází

Fázové přeměny čistých látek

Pokud výchozí složení zdrojového materiálu neodpovídá složení jedné čisté fáze, pak Příroda poskládá systém z fází (minerálů), jejichž kombinace poskytne nižší hodnotu Gibbsovy funkce (nejvyšší celkovou entropii). Udělá to tak i v případě, že jedna fáze daného složení by měla hodnotu Gibbsovy funkce vyšší, než má kombinace dvou nebo více samostatných fází.

Poznámka: Pokud by se všechny látky chovaly ideálně, pak by z libovolného složení v každém případě vznikaly i v kapalně a pevné fázi roztoky. Vzájemné ředění složek vede ke snížení jejich chemického potenciálu a tedy i hodnoty Gibbsovy funkce systému. Neideální chování složek v kapalně a pevné fázi – v kapalně fázi se jedná o nerovnost vzájemných interakcí molekul složek, v pevné fázi se jedná především o různé velikosti atomů a ionů, které způsobují „roztažení“ struktury – vede k tomu, že se zvyšuje hodnota Gibbsovy funkce roztoků. V případě, že hodnota této dodatečné Gibbsovy funkce převyšuje pokles Gibbsovy funkce v důsledku ředění složek, pak dá Příroda přednost vzniku dvou a více čistých fází místo roztoku.

Příklady

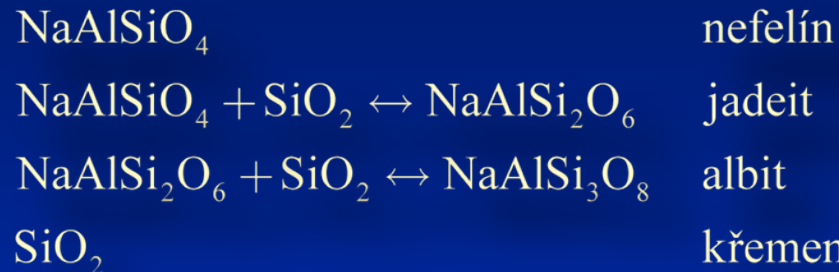
Systém $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4$

Minerály: křemen (SiO_2) – albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) – jadeit ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) – nefelín (NaAlSiO_4)

Systém MgO-SiO_2

Minerály: periklas (MgO) – forsterit (Mg_2SiO_4) – enstatit (MgSiO_3) – křemen (SiO_2)

Vícesložkové soustavy s konstantním složením fází

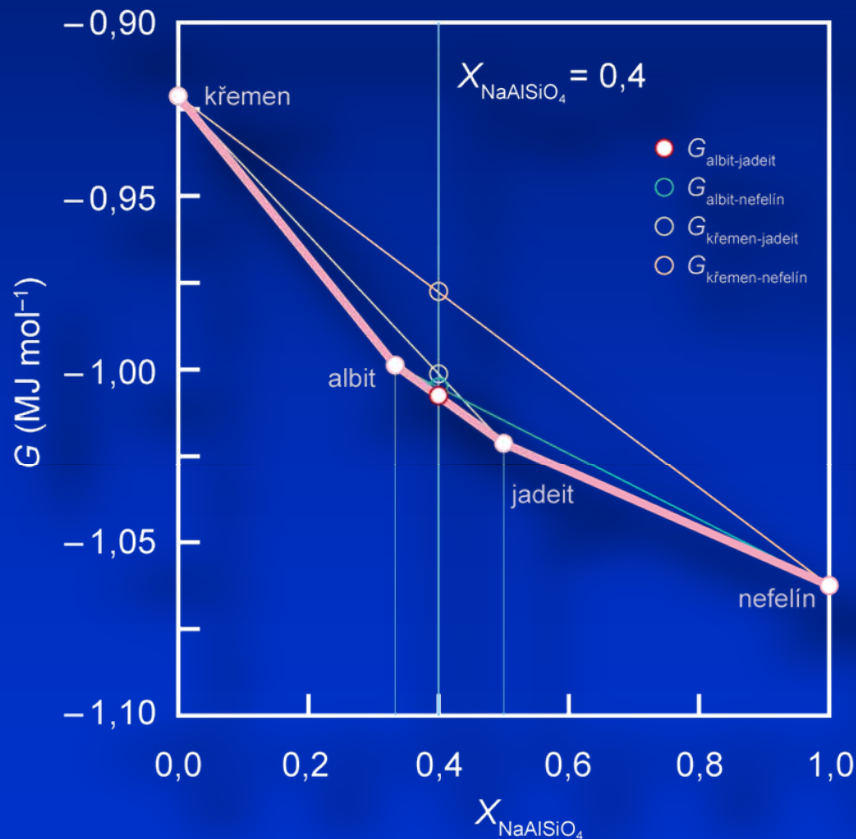


minerál	vzorec	G kJ mol ⁻¹	vzorc. jednotek n	G kJ mol ⁻¹ n ⁻¹	X_{NaAlSiO_4}
křemen	SiO ₂	- 923,06	1	- 923,06	0
albit	NaAlSi ₃ O ₈	- 3994,86	4	- 998,71	1/3
jadeit	NaAlSi ₂ O ₆	- 3064,94	3	- 1021,65	1/2
nefelín	NaAlSiO ₄	- 2125,01	1	- 2125,01	1

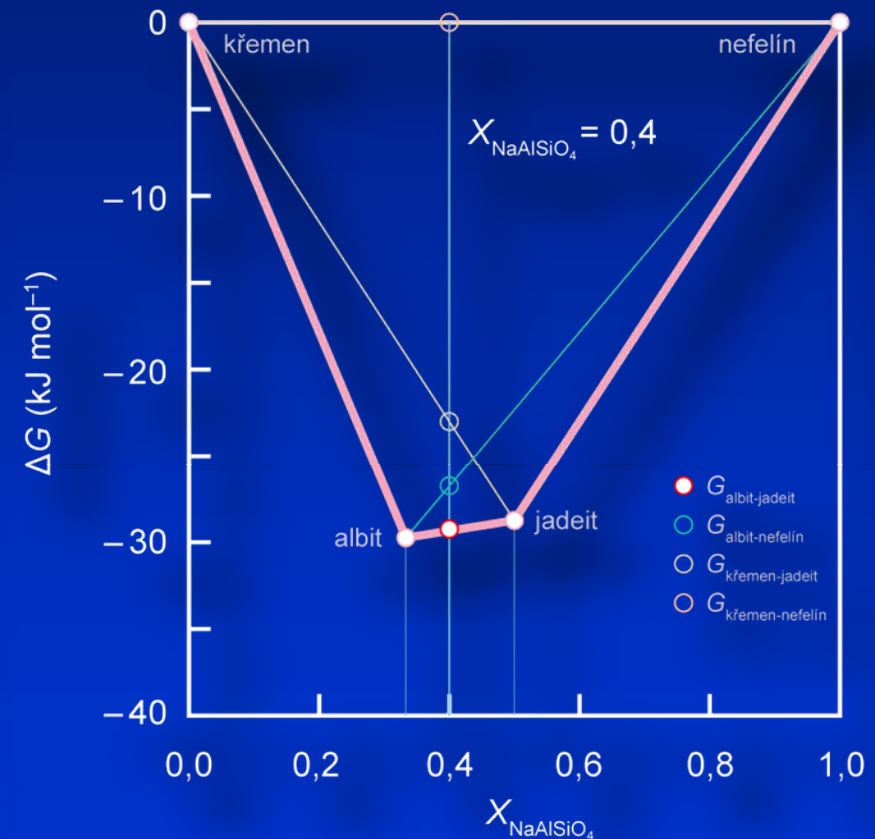
Vícesložkové soustavy s konstantním složením fází



absolutní hodnoty



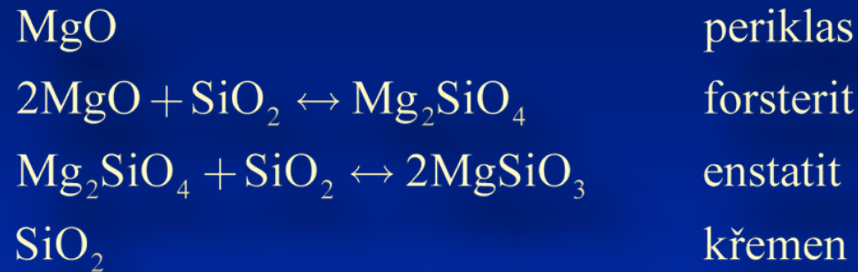
relativně vůči mechanické směsi



Vícesložkové soustavy s konstantním složením fází

MgO-SiO₂

10/15

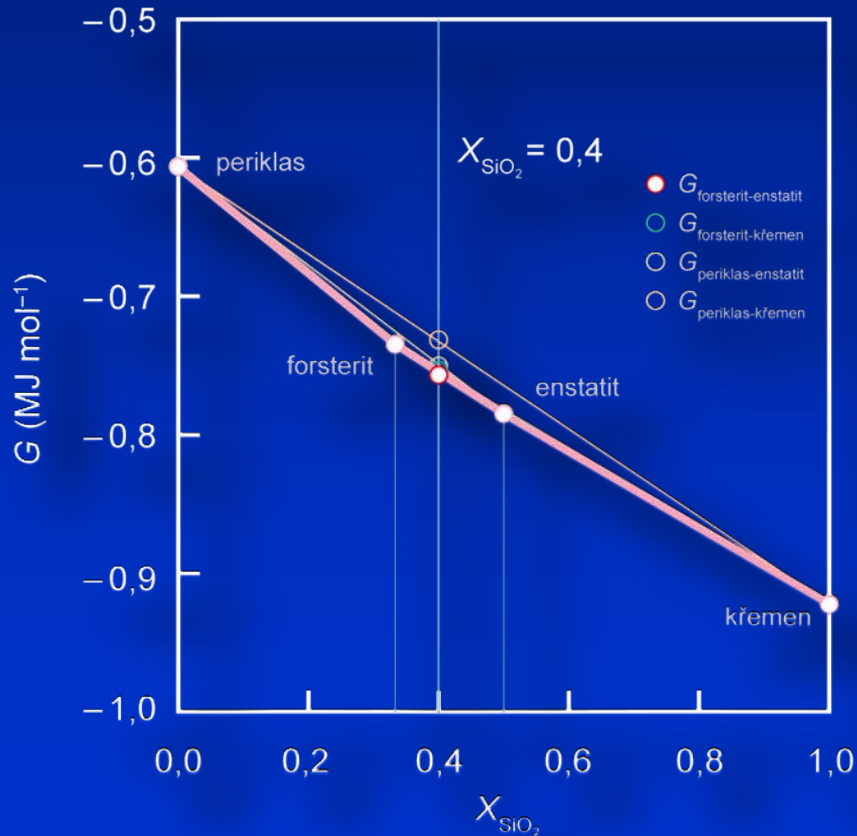


minerál	vzorec	G kJ mol ⁻¹	vzorc. jednotek n	G kJ mol ⁻¹ n^{-1}	X_{SiO_2}
periklas	MgO	- 609,54	1	- 609,54	0
forsterit	Mg ₂ SiO ₄	- 2202,76	3	- 734,25	1/3
enstatit	MgSiO ₃	- 1564,95	2	- 782,48	1/2
křemen	SiO ₂	- 923,06	1	- 923,06	1

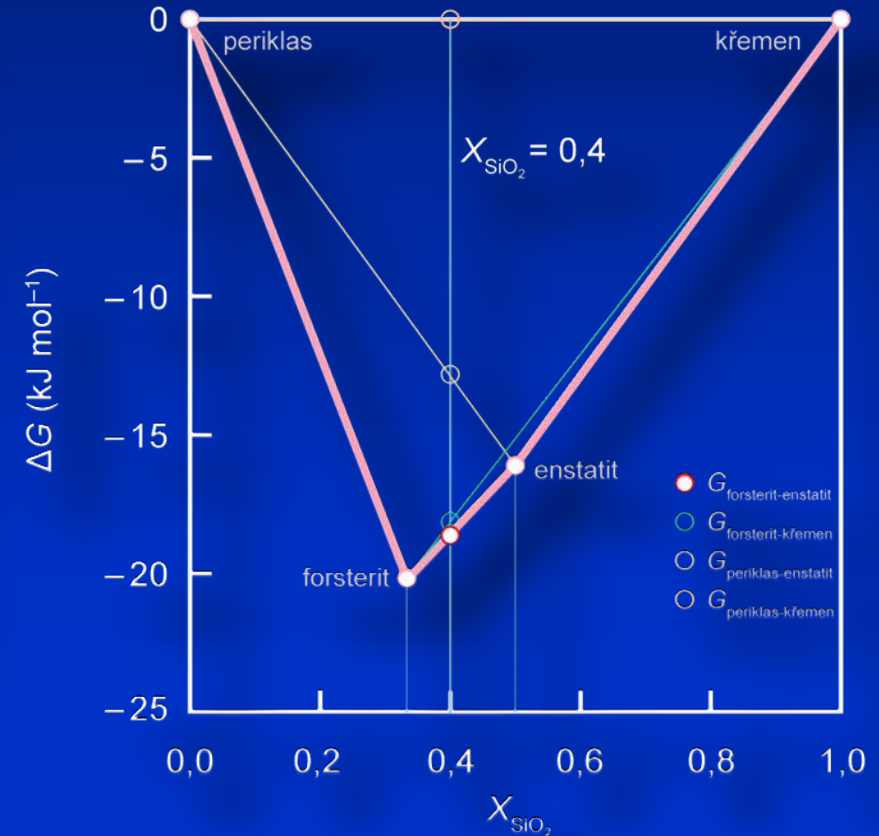
Vícesložkové soustavy s konstantním složením fází

MgO-SiO₂

absolutní hodnoty



relativně vůči mechanické směsi



Vícesložkové soustavy s konstantním složením fází

Konstrukce fázového diagramu

levá strana (L) \leftrightarrow pravá strana (P)

$$\Delta X = \sum X_P - \sum X_L$$

Řeší se stejně jako u jednosložkových soustav, místo termodynamických veličin jednotlivých fází (minerálů) se použije součet termodynamických veličin příslušné minerální asociace (horniny)



$$\Delta H = H_C + 2H_D - 2H_A - 3H_B$$

$$\Delta S = S_C + 2S_D - 2S_A - 3S_B$$

$$\Delta V = V_C + 2V_D - 2V_A - 3V_B$$

$$T_{r,p^\circ} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

přičemž fázová hranice platí pro přeměnu celé minerální asociace (horninu) na jinou asociaci (horninu).

Vícesložkové soustavy s konstantním složením fází

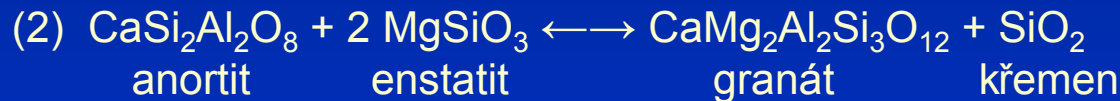
Fázové přeměny čistých látek

Přeměny bazaltu

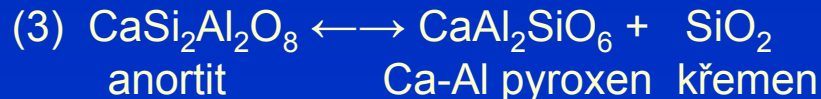
Hranice mezi bazaltem a nízkotlakým granulitem,



hranice mezi nízkotlakým a vysokotlakým granulitem



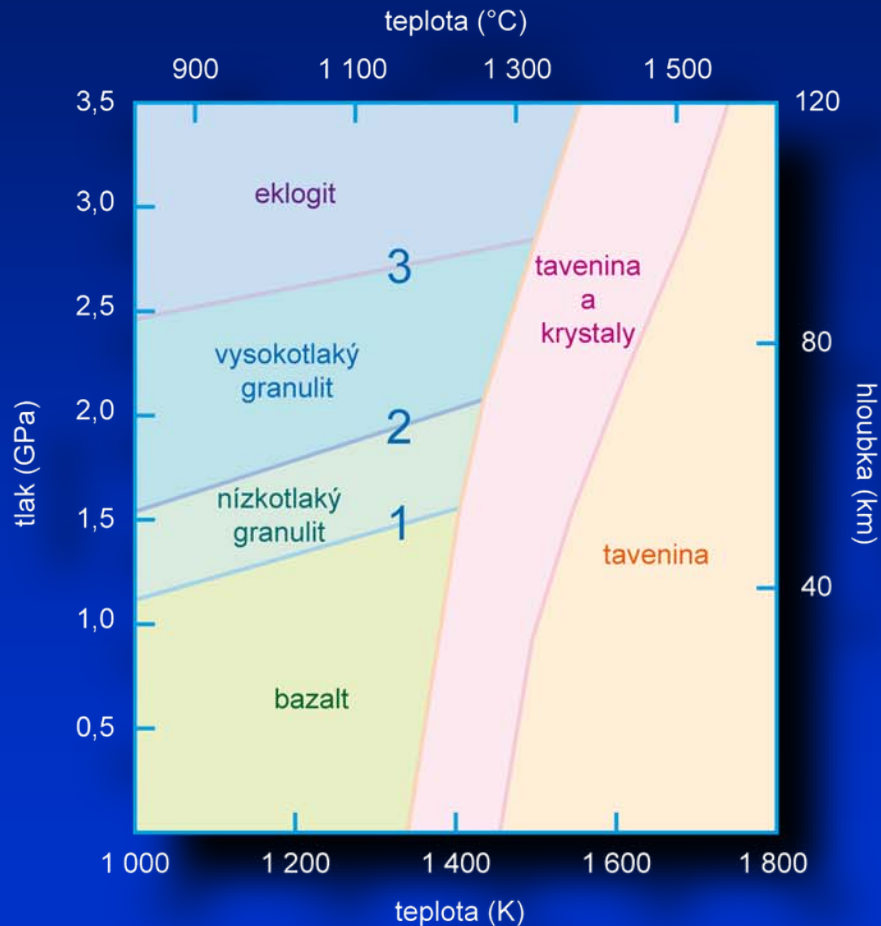
a hranice mezi vysokotlakým granulitem a eklogitem



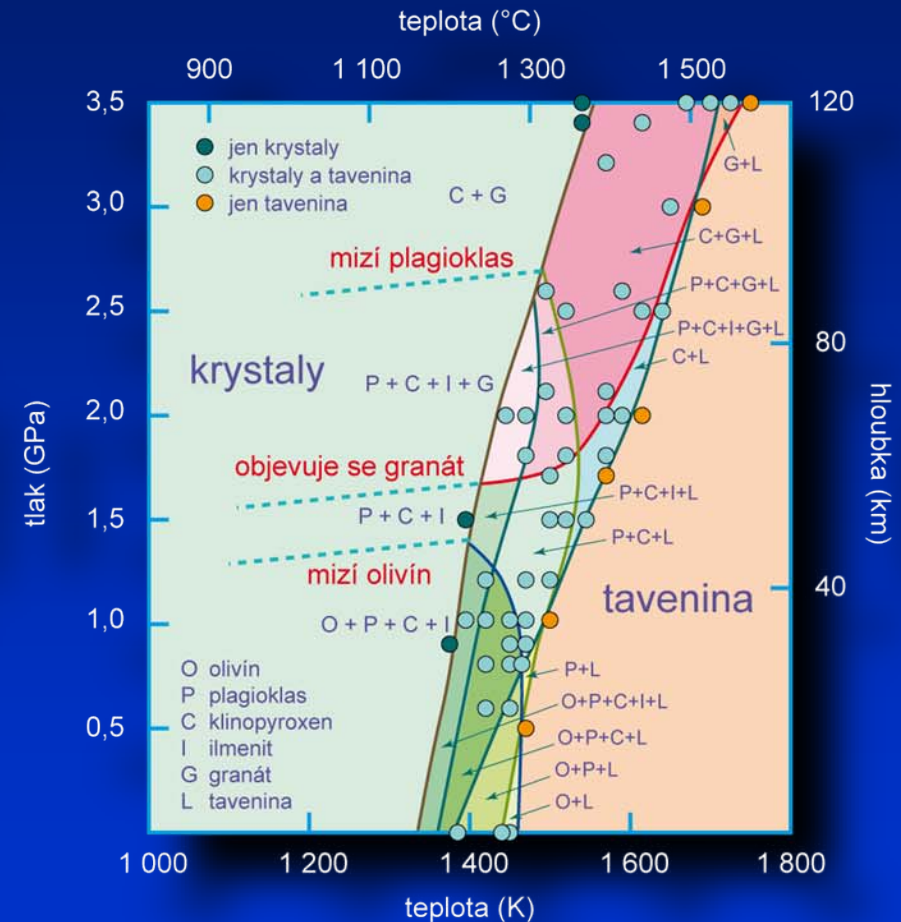
Konstrukce fázového diagramu

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

Fázový diagram vypočítaný z termodynamických dat



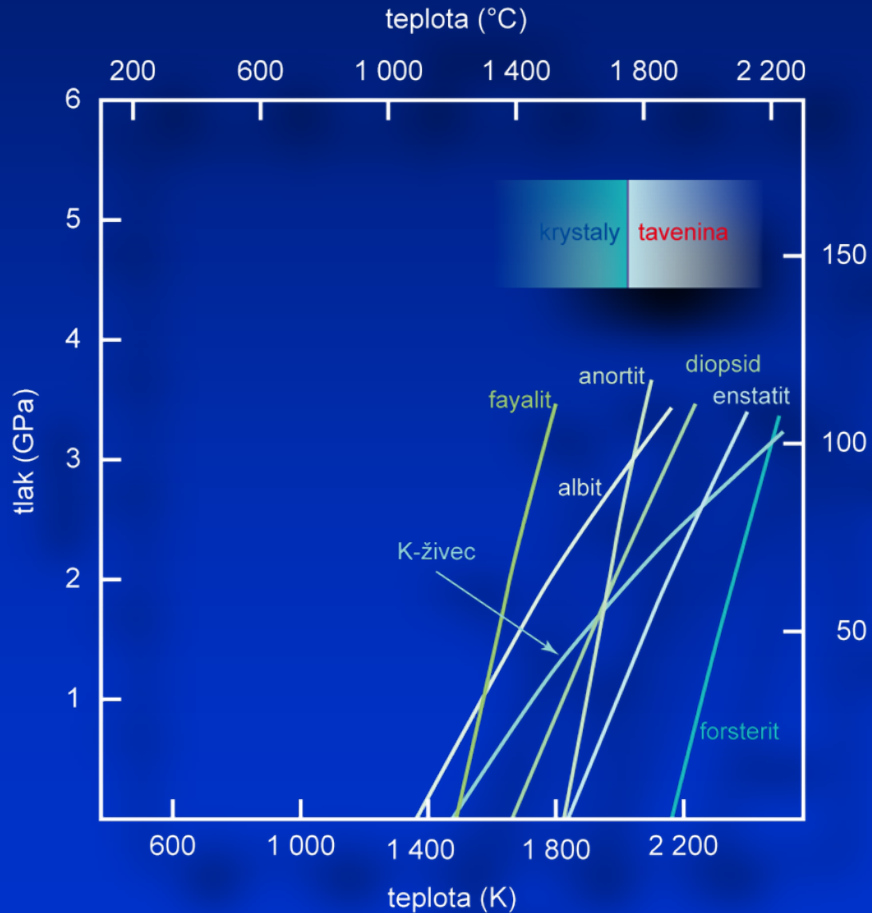
Experimentálně zjištěná krystalizace bazaltové taveniny



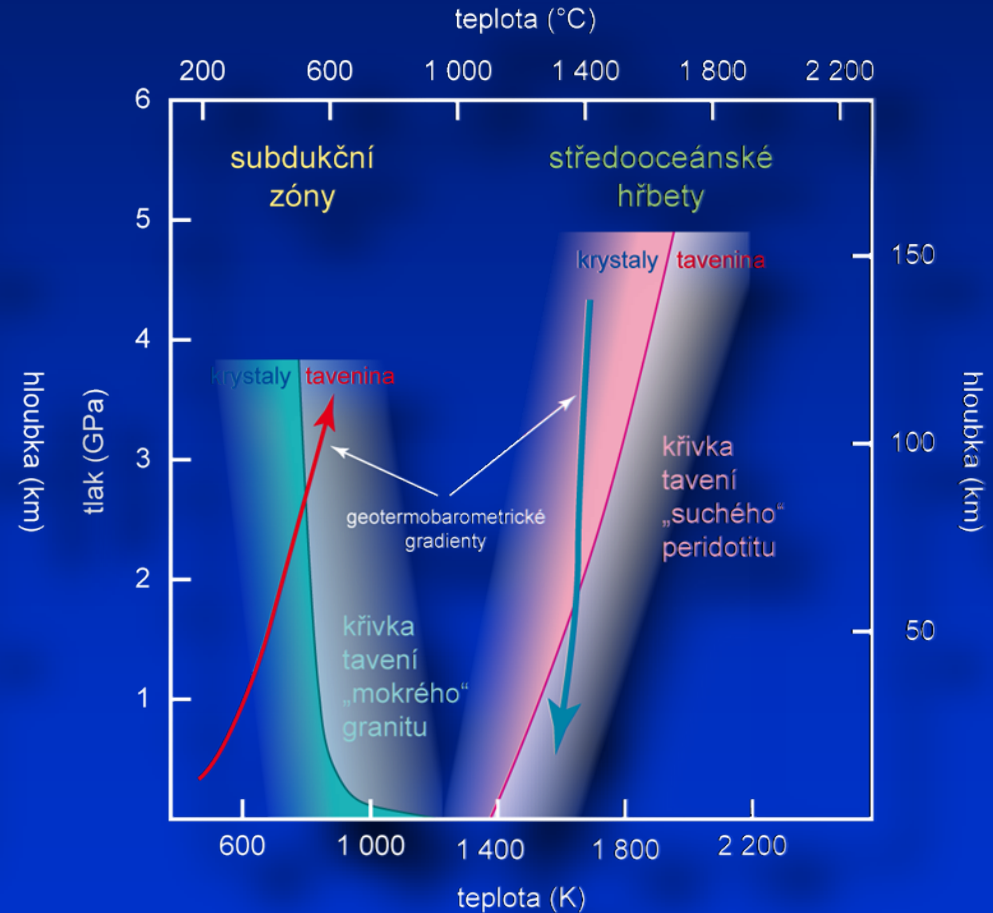
Zpracováno podle dat: Thompson, R. N. (1972): Melting behavior of two Snake River lavas at pressures up to 35 kb. Annual Report, Director of Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Yearbook 71.

Kůra

Příklady vypočítaných křivek tání horninotvorných minerálů



Podmínky teploty a tlaku v subdukčních zónách a na středoocéánských hřbetech



Souhrn

K sestavení fázového diagramu stačí hodnoty následujících termodynamických veličin jednotlivých fází:

G : podle hodnoty G je možné určit, která fáze bude nejstabilnější za standardních podmínek T° a p° (pro tyto podmínky jsou obvykle k dispozici termodynamické údaje)

$$\bar{G}^\beta < \bar{G}^\alpha < \bar{G}^\gamma \dots$$

H a S : pomocí těchto údajů je možné vypočítat rovnovážnou teplotu dvojic fází při standardním tlaku

$$T_{r,p^\circ} = \frac{\bar{H}^\beta - \bar{H}^\alpha}{\bar{S}^\beta - \bar{S}^\alpha} = \frac{\Delta\bar{H}^{\beta-\alpha}}{\Delta\bar{S}^{\beta-\alpha}}$$

V : s využitím molárního objemu a předchozí entropie S je možné vypočítat směrnici fázové hranice v diagramu T - p

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

Ve vhodných případech je možné nahradit směnu entropie změnou entalpie dělenou teplotou a při účasti plynné fáze je možné zanedbat objem další fáze

$$\Delta\bar{S}^{\beta-\alpha} = \frac{\Delta\bar{H}^{\beta-\alpha}}{T} \quad \Delta\bar{V}^{\beta-\alpha} = \bar{V}^\beta - \bar{V}^\alpha \approx \bar{V}^\beta = \frac{RT}{p} \quad \text{pro } \bar{V}^\beta \gg \bar{V}^\alpha$$