

# 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

$$dn_A = -d\xi$$

$$dn_B = -2d\xi$$

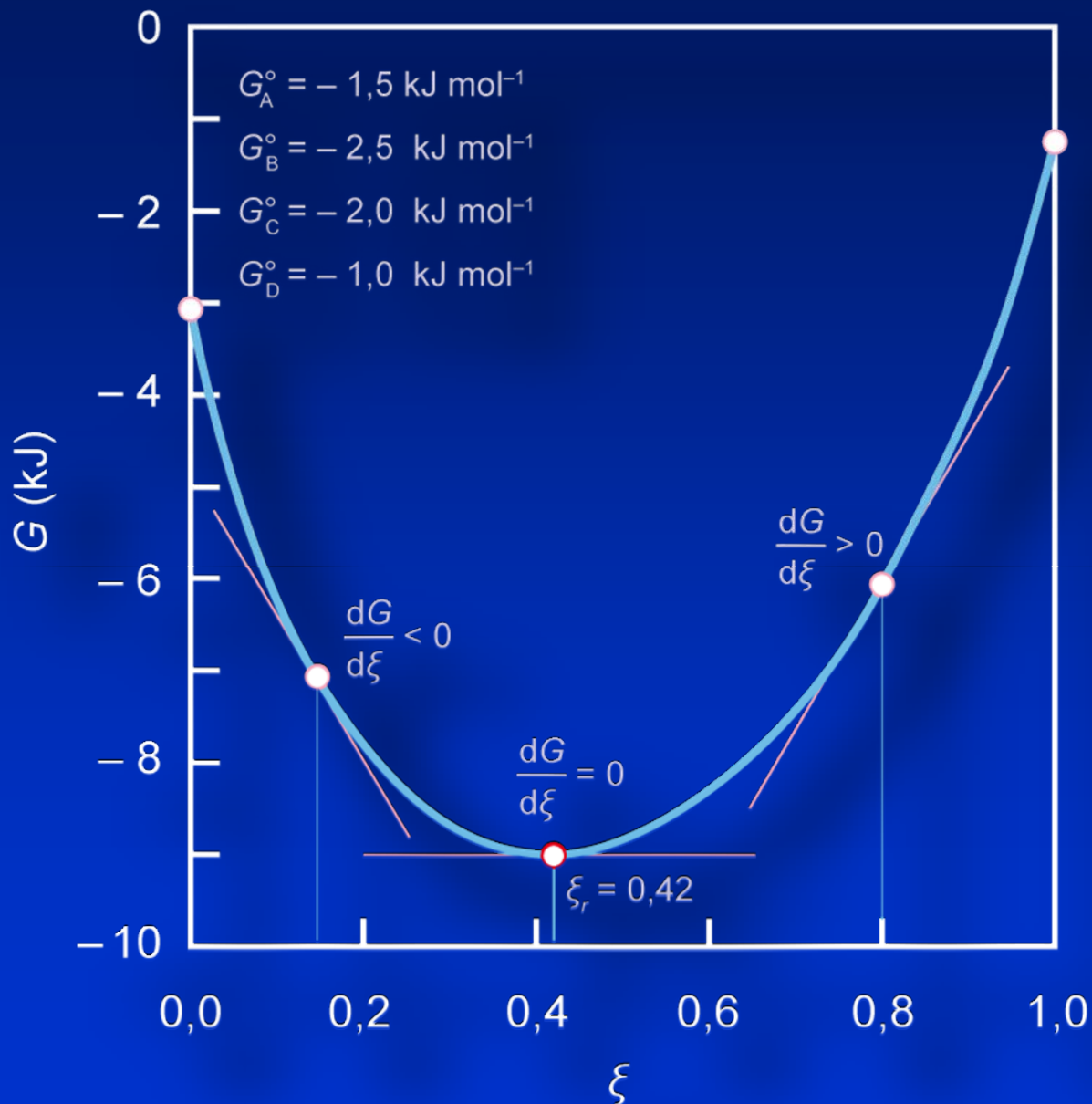
$$dn_C = +3d\xi$$

$$dn_D = +2d\xi$$

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

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

do rovnice vyjadřující celkovou hodnotu Gibbsovy funkce systému

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

obdržíme

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

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

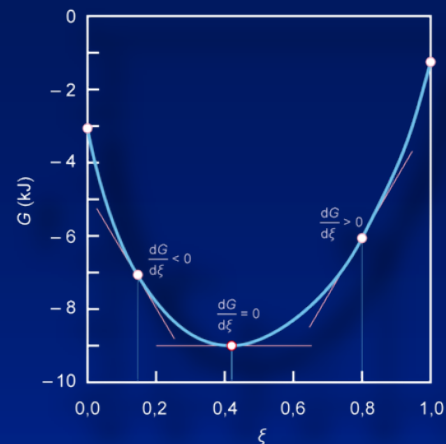
$$G = (n_A^\circ - \xi)(\mu_A^\circ + RT \ln a_A) + (n_B^\circ - 2\xi)(\mu_B^\circ + RT \ln a_B) + \\ + (n_C^\circ + 3\xi)(\mu_C^\circ + RT \ln a_C) + (n_D^\circ + 2\xi)(\mu_D^\circ + RT \ln a_D)$$

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

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



obdržíme

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

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.

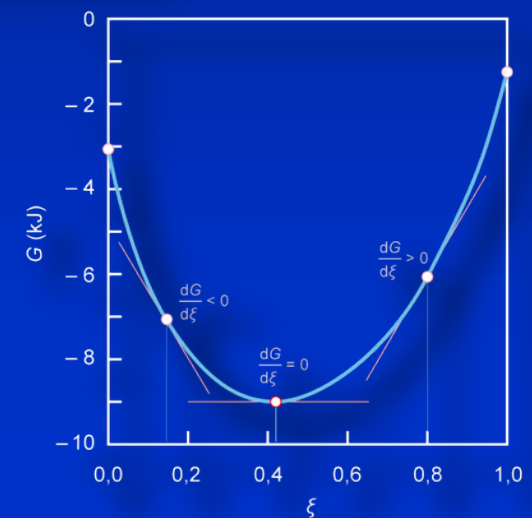
Minima Gibbsovy funkce a tedy rovnováhy bude dosaženo v bodě, kdy bude mít tato směrnice nulovou hodnotu.

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

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

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

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



Dosazením za chemické potenciály a další úpravou

e228

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

e229

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

e229a

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

e230

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

e231

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

e232

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

$\Delta G_r^\circ$  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

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

e234

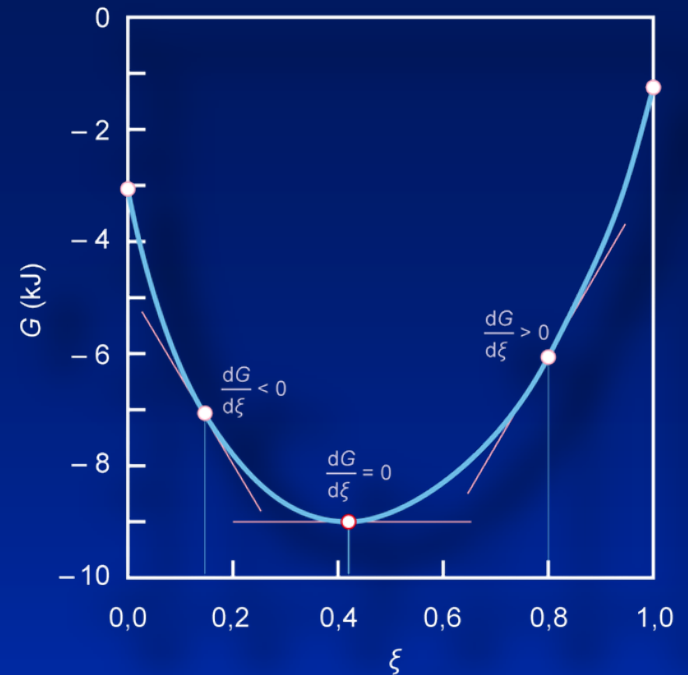
$$Q = \frac{a_C^3 a_D^2}{a_A a_B^2}$$

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  $T$

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

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

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

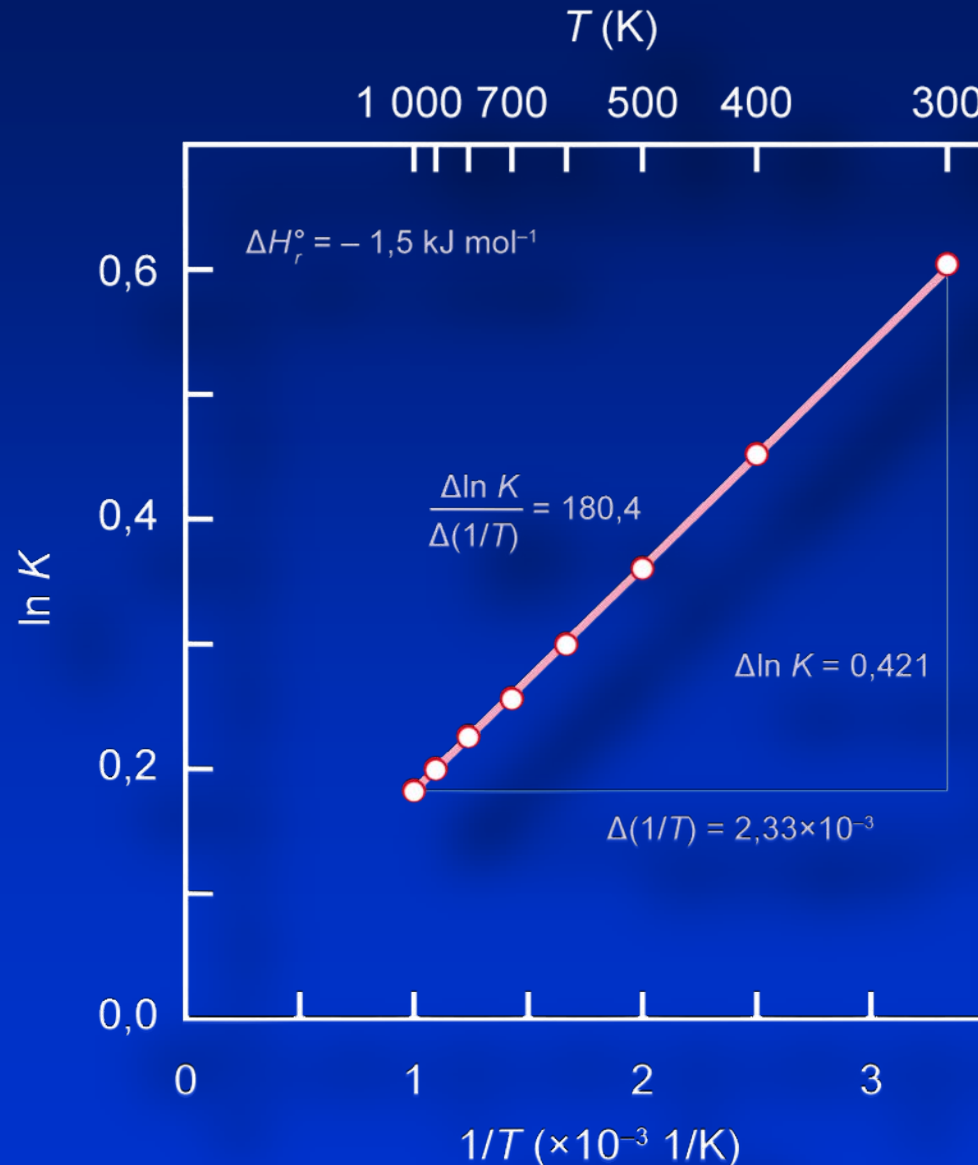
$$K_T = K_{T^\circ} e^{-\frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^\circ} \right)}$$

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

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



# Závislost rovnovážné konstanty na tlaku

Z výrazu pro rovnovážnou konstantu

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

vyplývá, že obecně není rovnovážná konstanta závislá na tlaku

$$\frac{d \ln K}{dp} = 0$$

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

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

kde  $\Delta V_r^\circ$  je rozdíl objemů látek na pravé a levé straně reakce. Za rovnováhy pak

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

Pro tlakovou závislost rovnováhy pak platí

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

$$\frac{d \ln K}{dp} = -\frac{\Delta V_r^\circ}{RT}$$

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  $\Delta V_r^\circ$ .

# 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

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

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

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

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

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

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

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

# 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

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

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

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

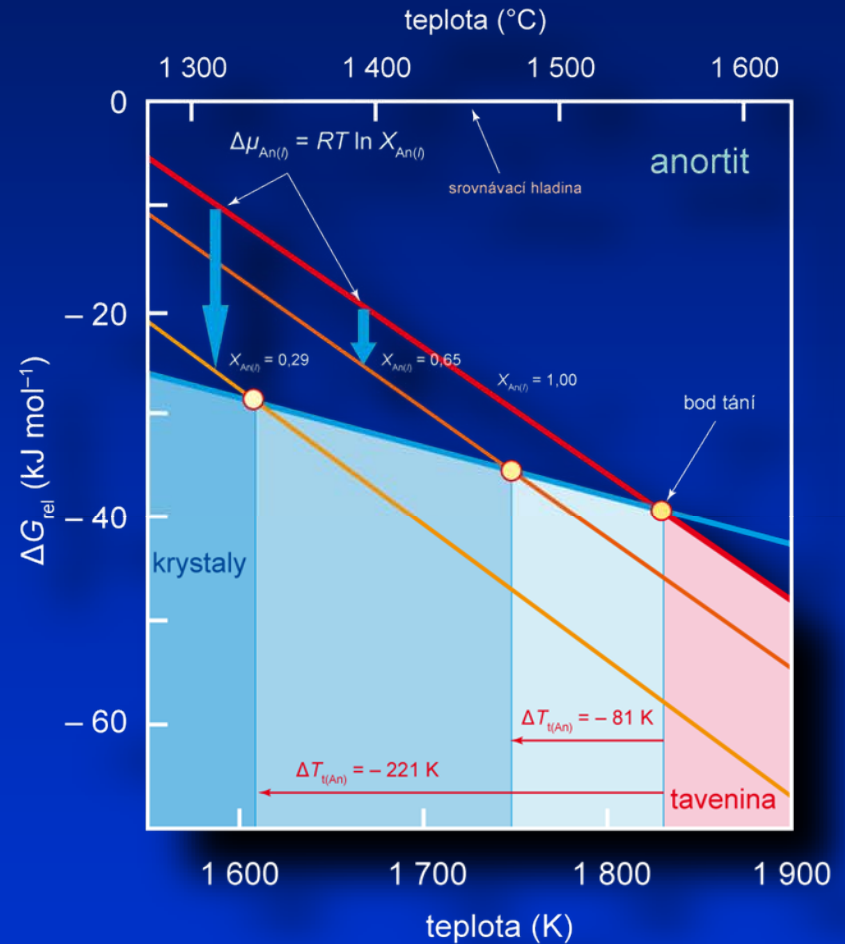
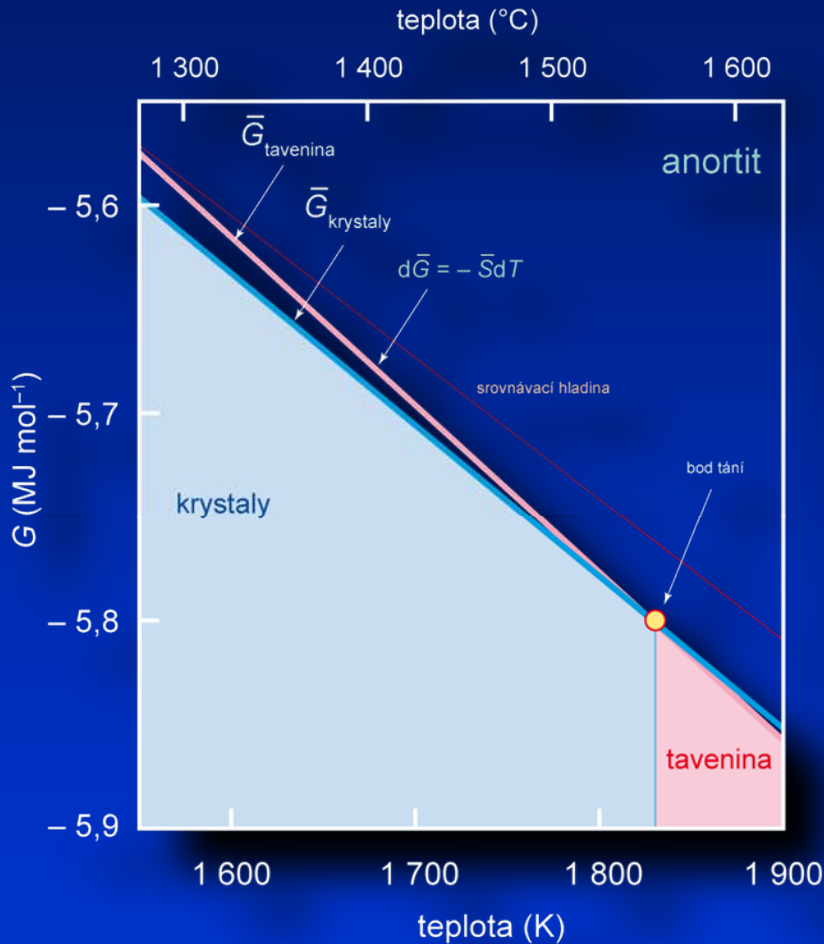
nebo naopak při určitém složení taveniny může být tavenina v rovnováze s čistými krystaly při teplotě

$$T = \frac{\Delta H_A' T_A'}{\Delta H_A' - R T_A' \ln X_{A(l)}}$$

# 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

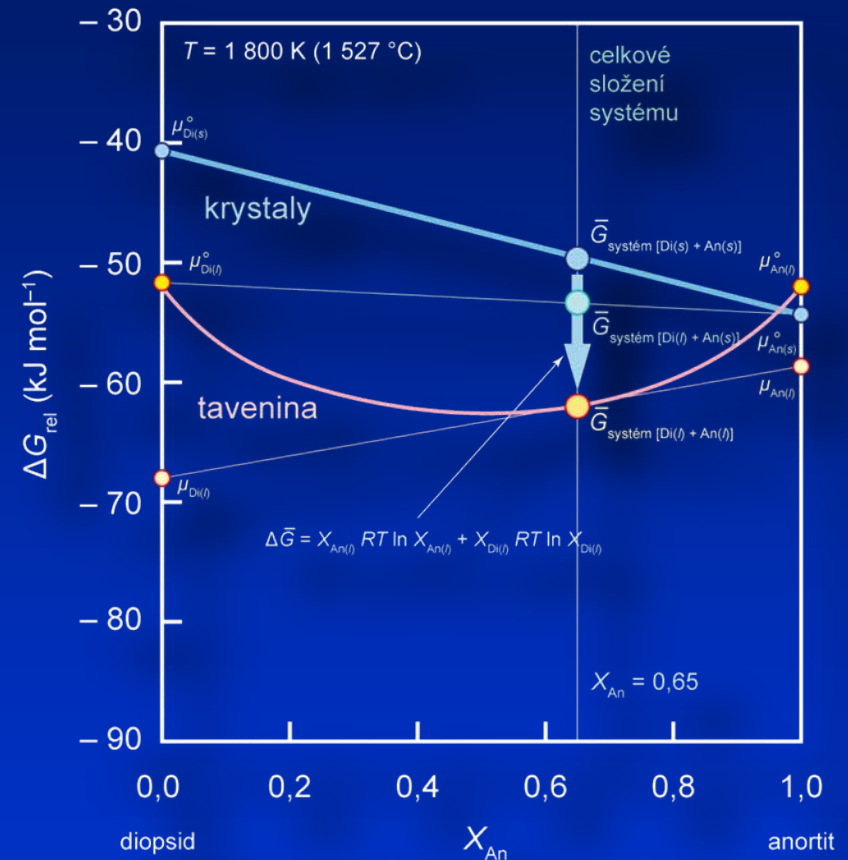
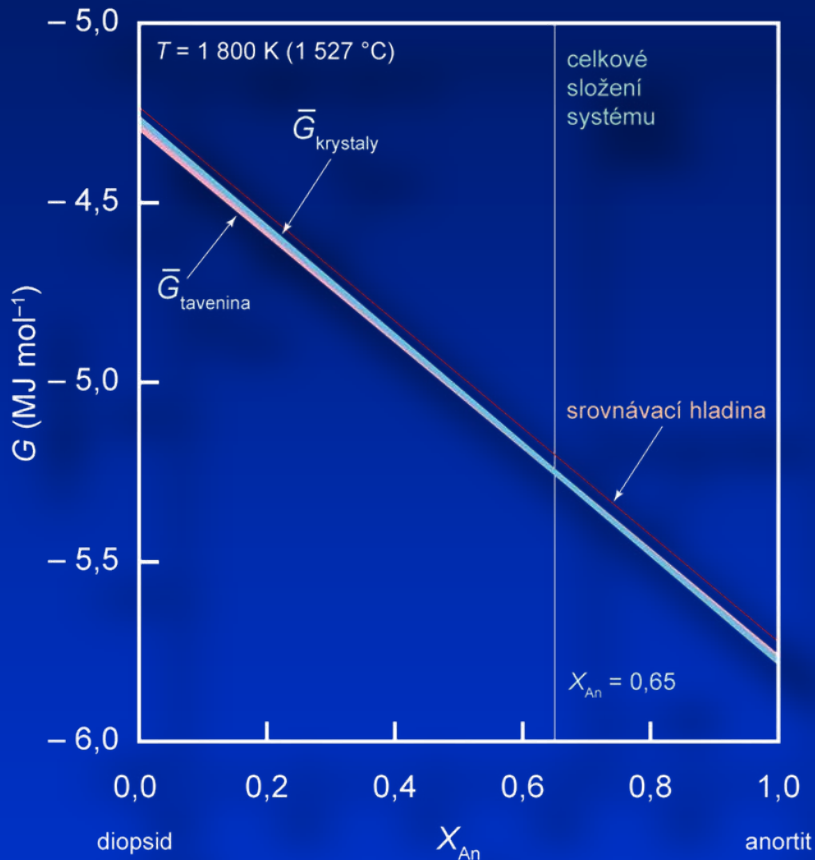


Gibbsova funkce taveniny závisí kromě teploty i na složení. Zředění způsobuje pokles Gibbsovy funkce pro anortitovou složku o hodnotu  $RT \ln X_{\text{An}(l)}$ .



# Diopsid-anortit

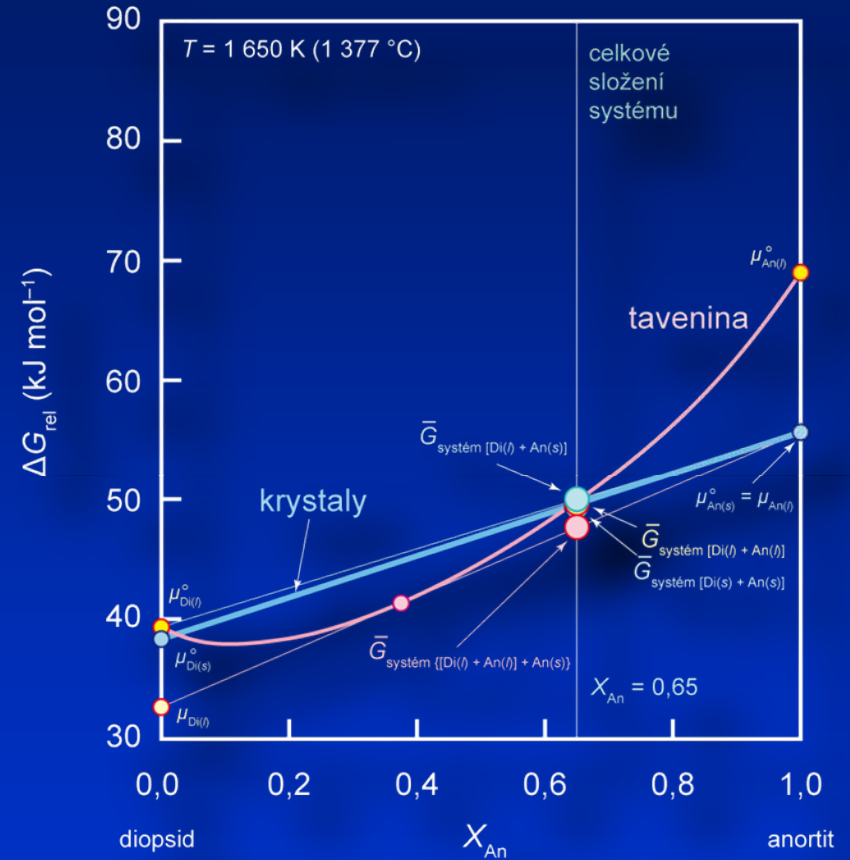
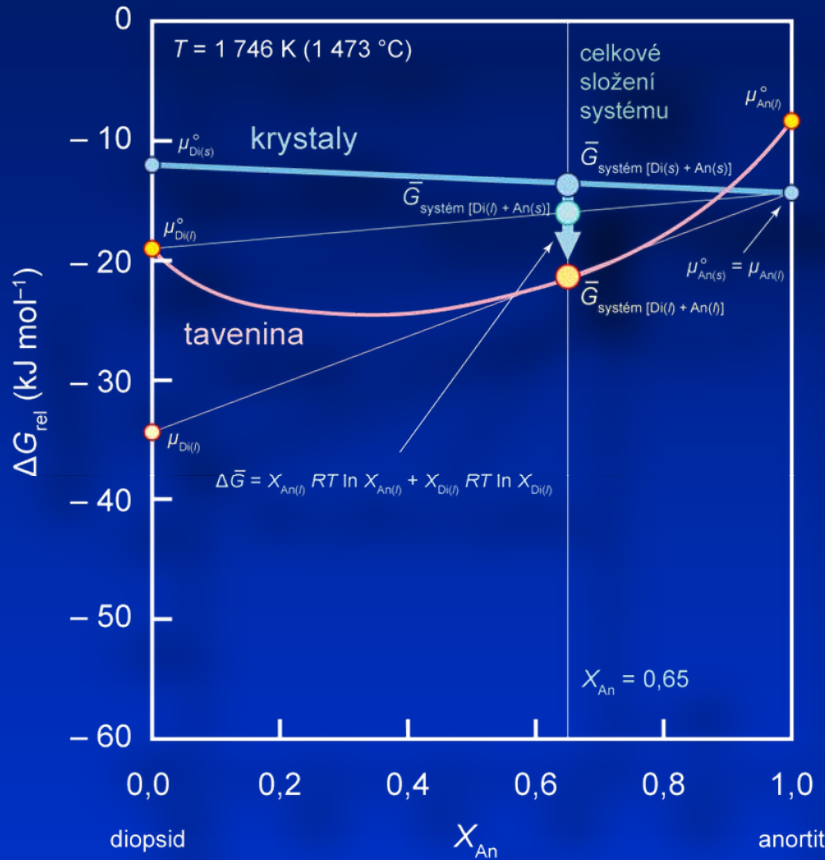
Závislost Gibbsovy funkce systému diopsid-anortit na složení (krystaly a tavenina)



Při 1 800 K je sice chemický potenciál krystalů anortitu nižší než jeho taveniny, ale pro celkové složení systému  $X_{\text{An}} = 0,65$  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.

# Diopsid-anortit

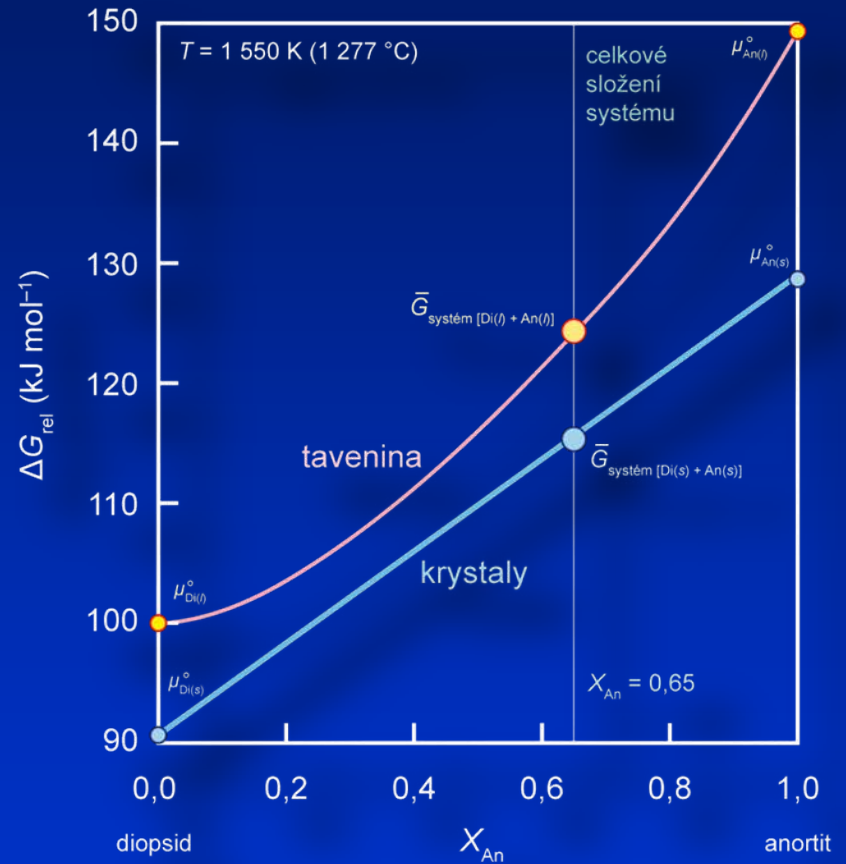
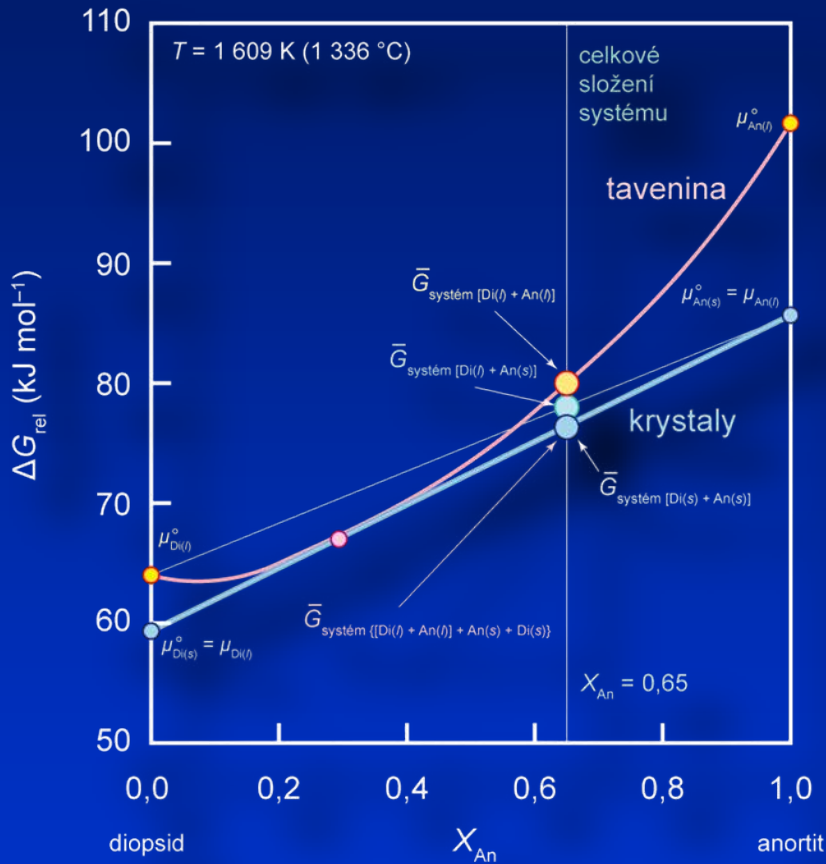
Závislost Gibbsovy funkce systému diopsid-anortit na složení (krystaly a tavenina)



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).

# Diopsid-anortit

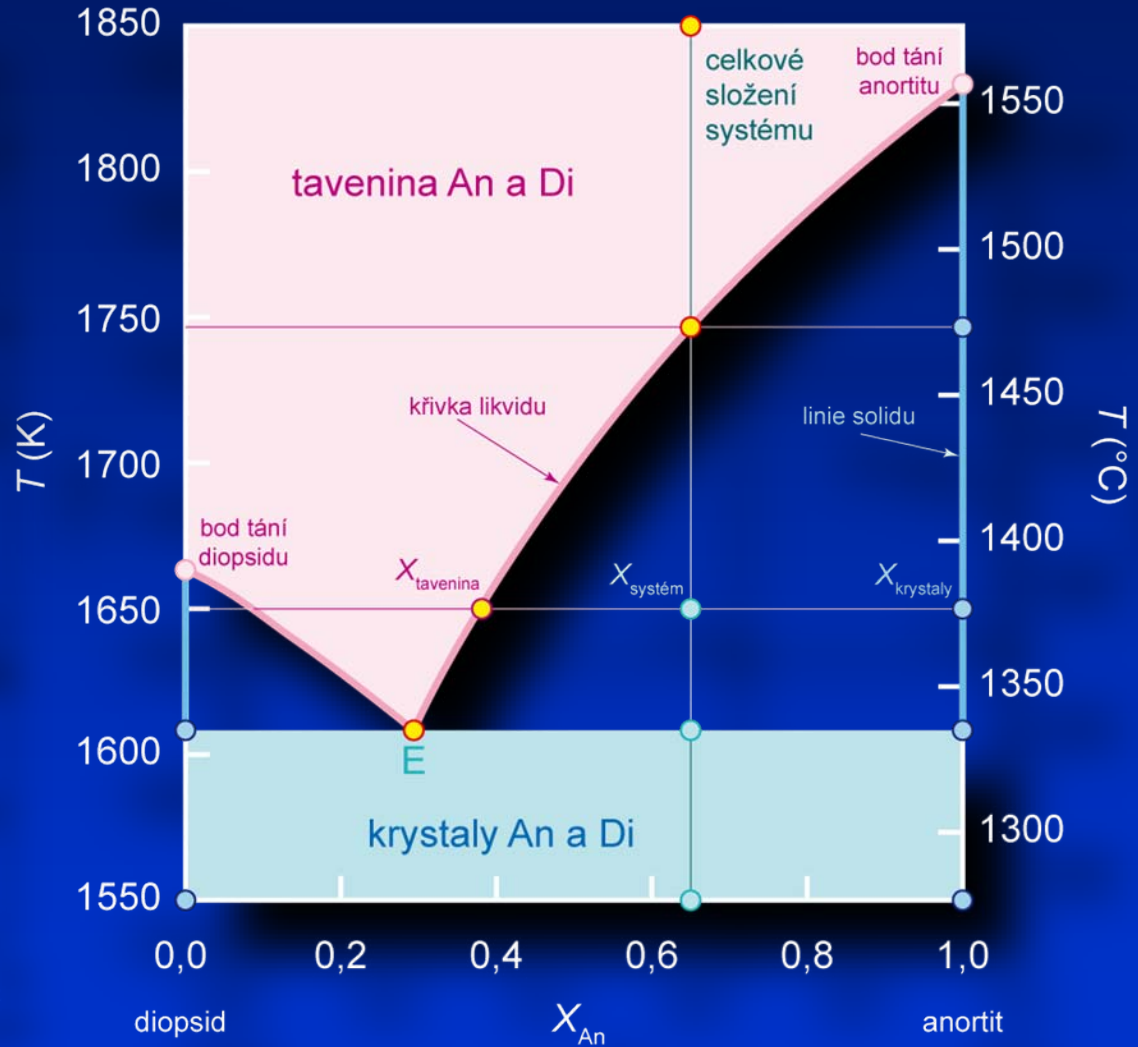
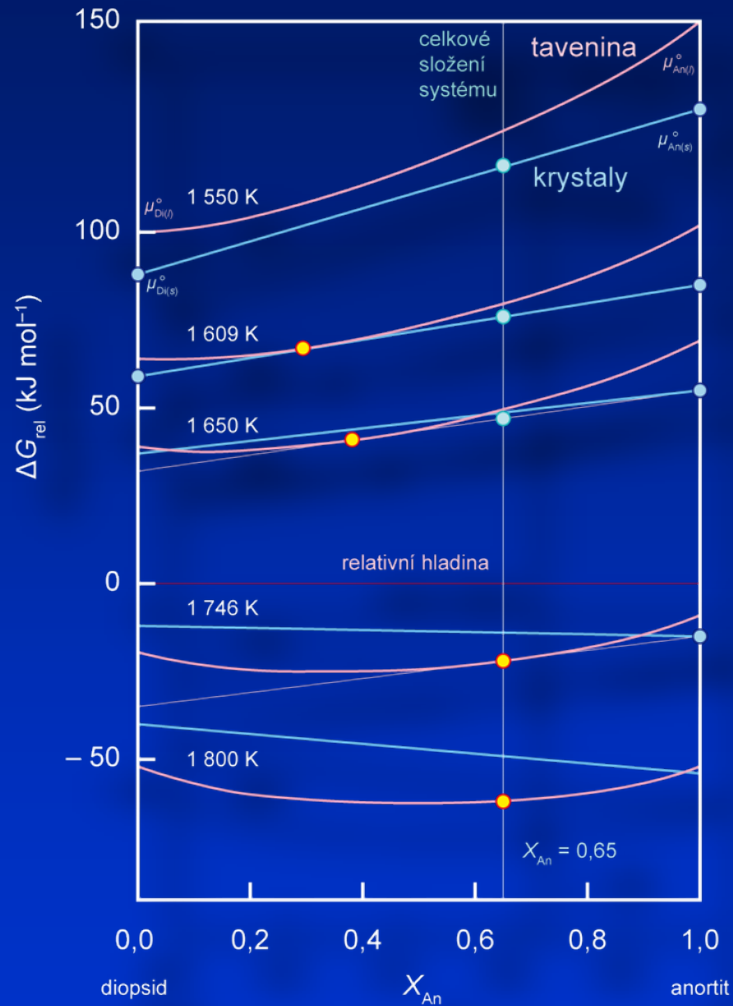
Závislost Gibbsovy funkce systému diopsid-anortit na složení (krystaly a tavenina)



Při 1 609 K je dosaženo stavu, kdy je chemický potenciál obou složek taveniny stejný jako vykrytalizovaných 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.

# 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

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

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

e266a

e266b

V eutektiku musí platit

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

e266a

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

e266b

Složení systému při 1650 K

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

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

e266c

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

e266d

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

e266e

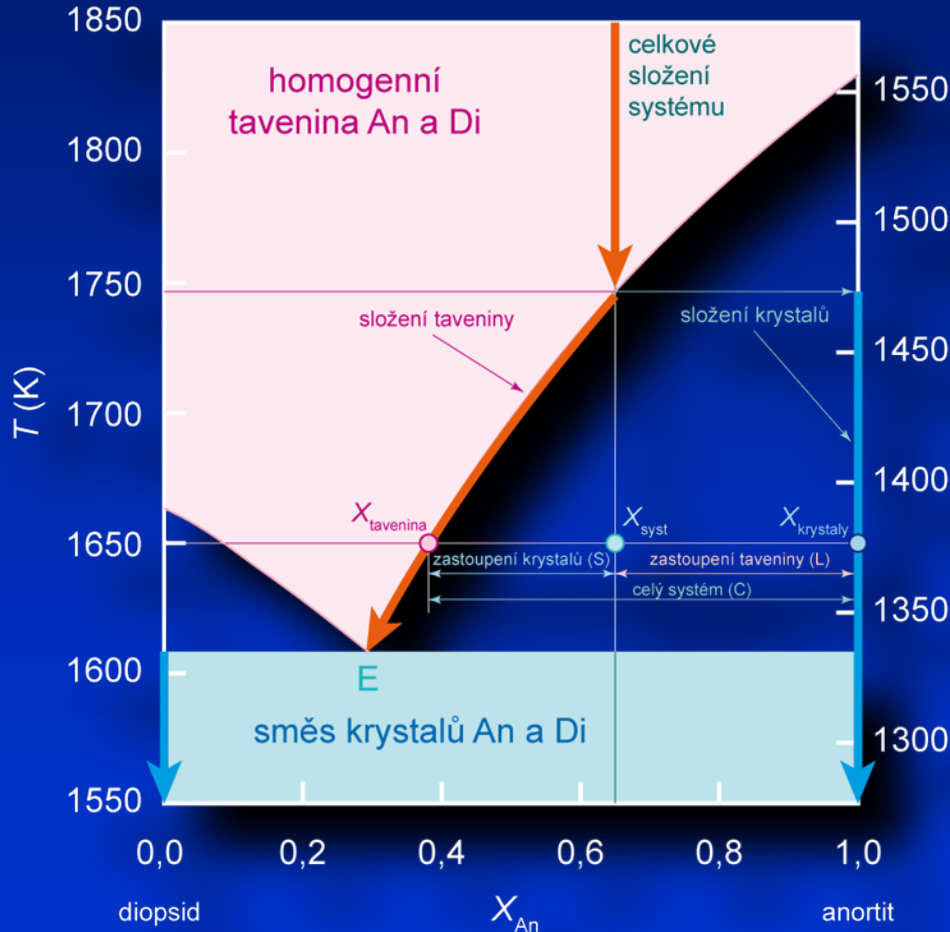
e266f

Kontrola

e266g

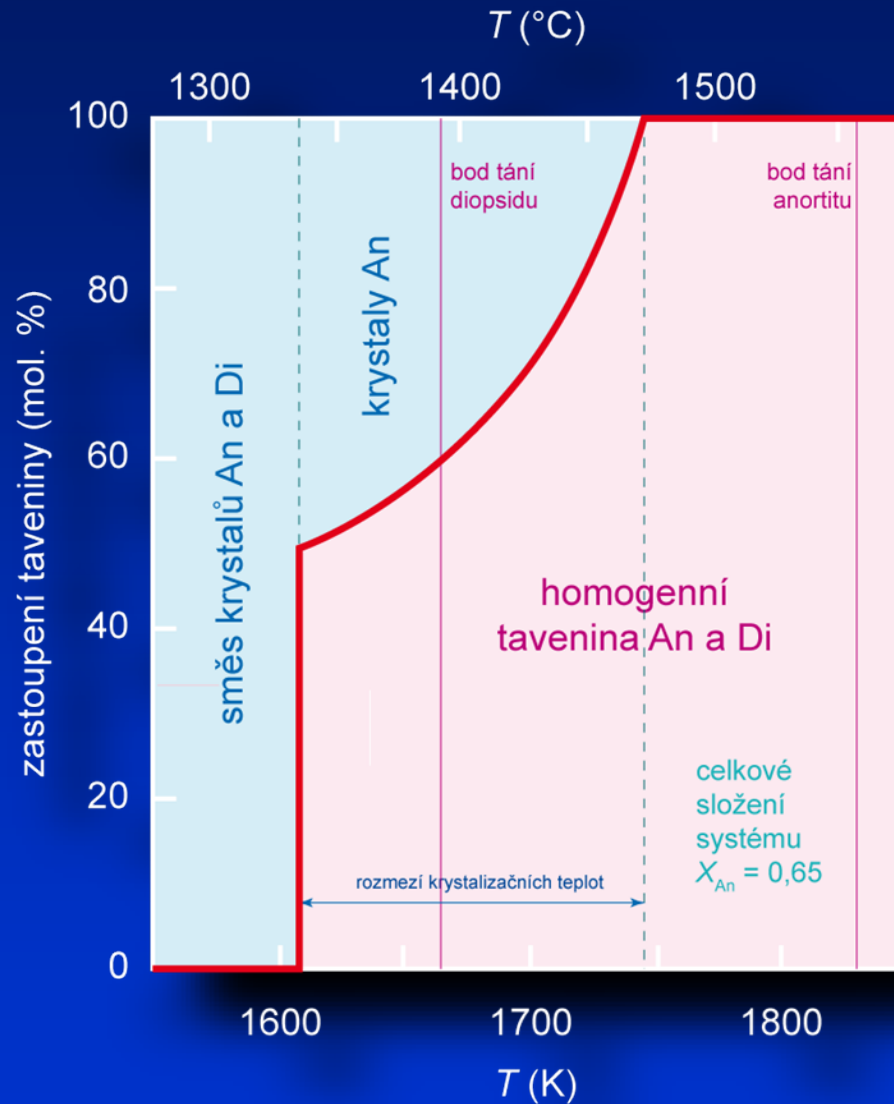
$$X_{An(syst)} = M_{tavenina} X_{An(l)} + M_{krystaly} X_{An(s)}$$

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

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



# System 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

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

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

Pro přehlednost úprav si označíme

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

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

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

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

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

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

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

Zpětným dosazováním postupně získáme všechny koncentrace

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

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

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

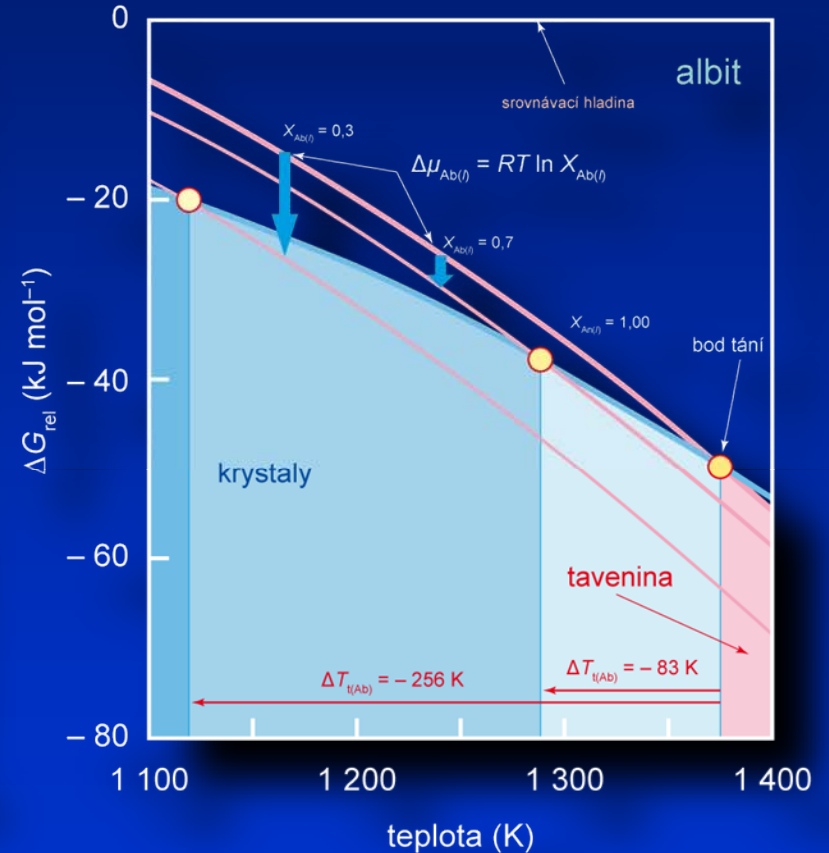
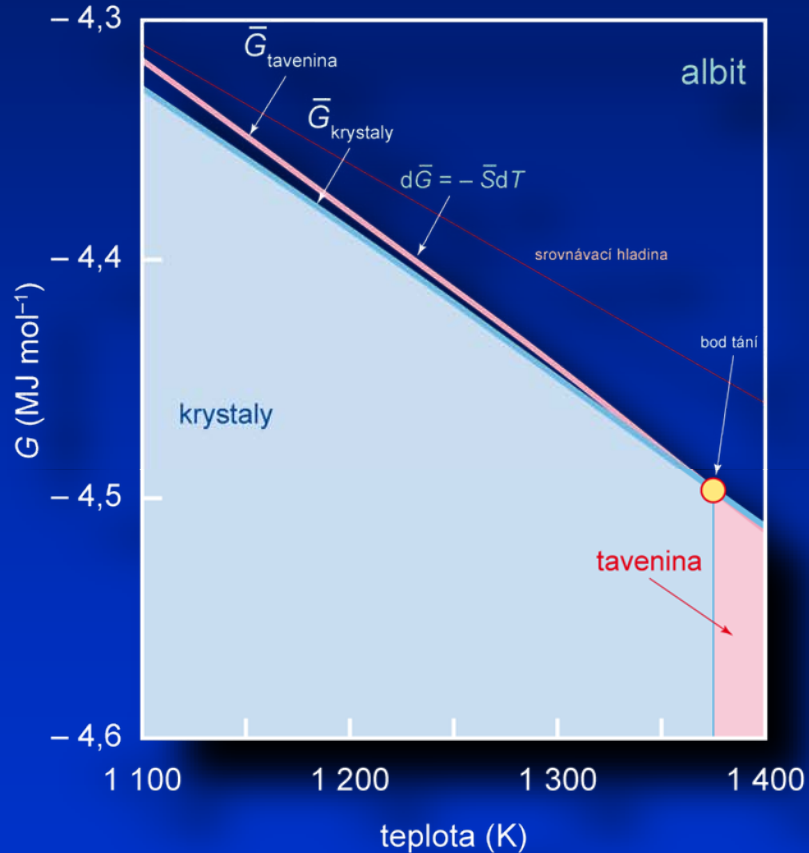
e291

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.

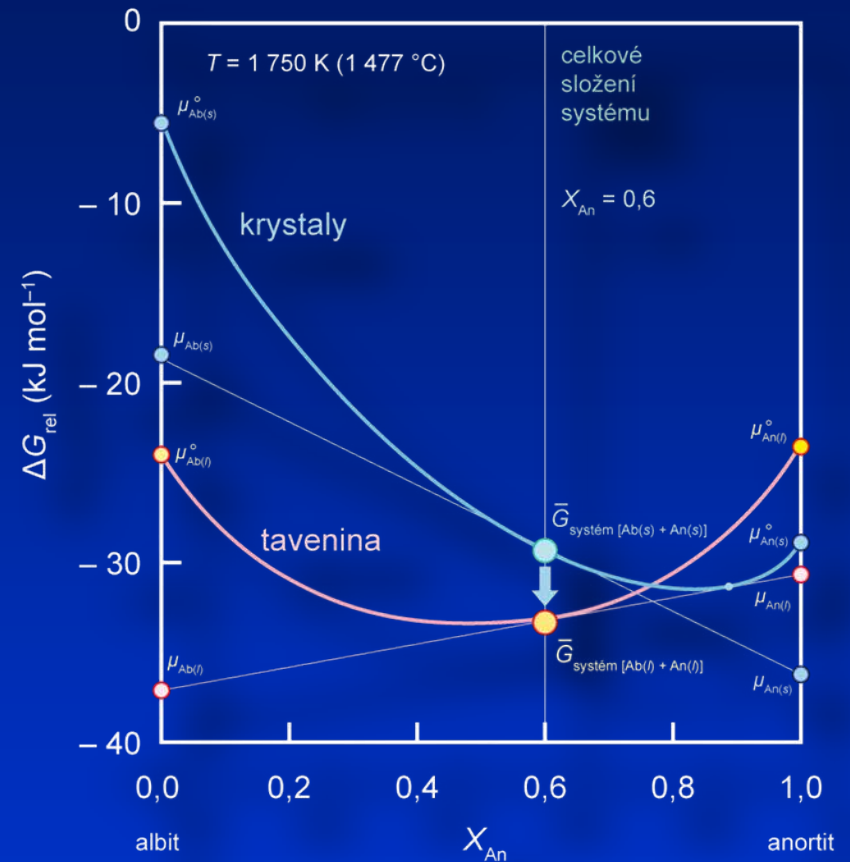
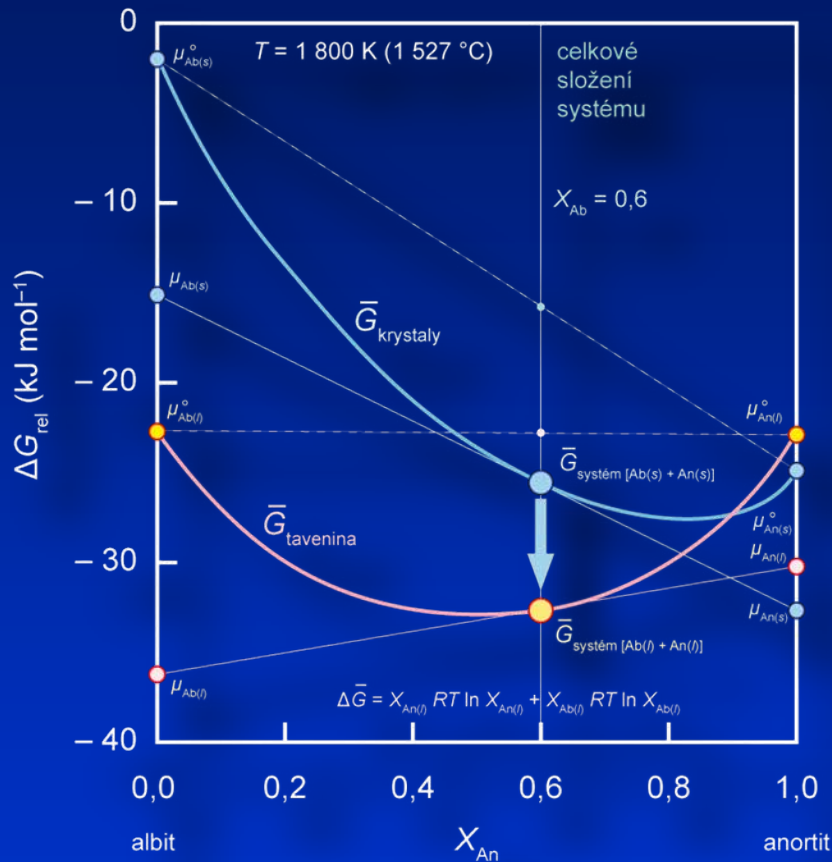
Závislost Gibbsovy funkce albitu a jeho taveniny na teplotě



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

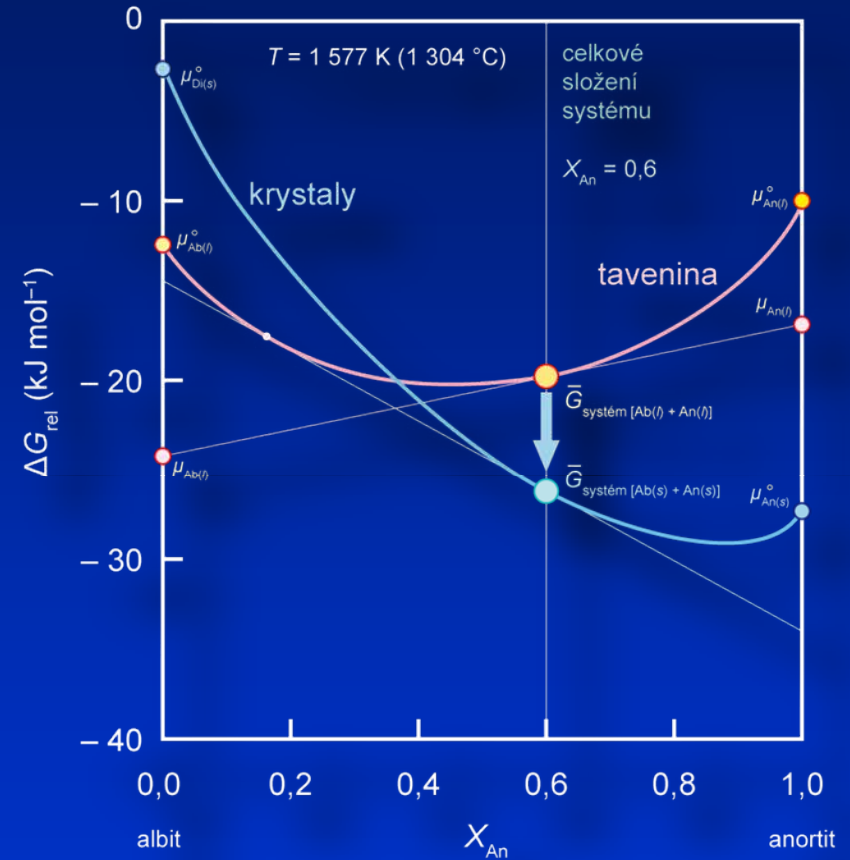
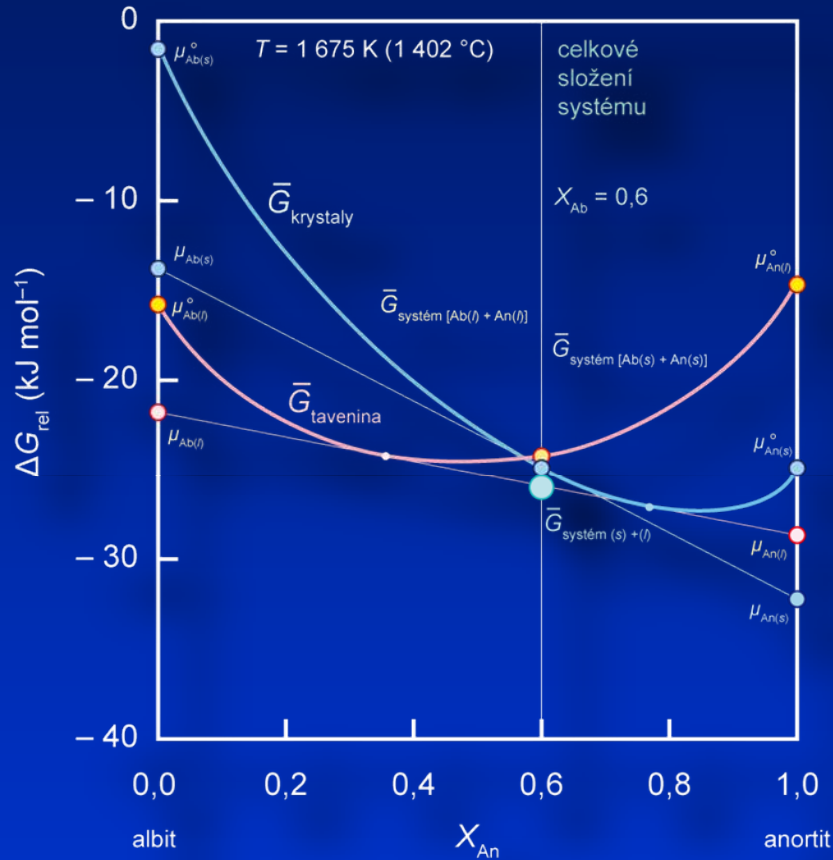
Závislost Gibbsovy funkce systému albit-anortit na složení (krystaly a tavenina)



Při 1 800 K je sice chemický potenciál krystalů anortitu nižší než jeho taveniny, ale pro celkové složení systému  $X_{\text{An}} = 0,6$  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  $X_{\text{An}} = 0,887$  (chemické potenciály obou složek v tavenině a krystalech budou stejné). Je to teplota kdy se v systému objeví krystaly uvedeného složení.

# Albit-anortit

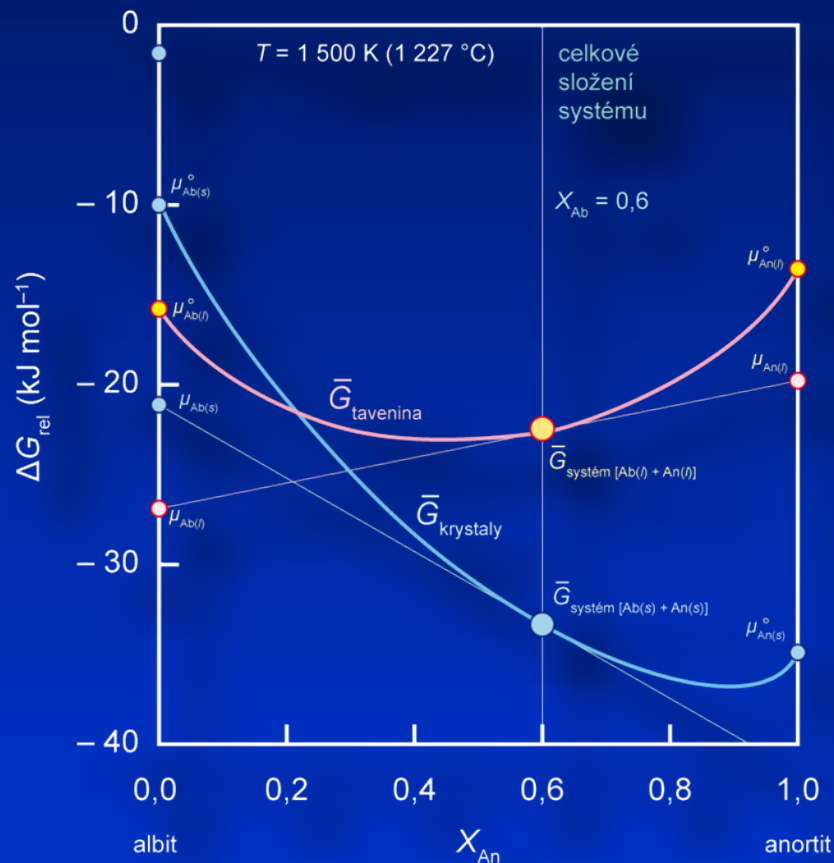
Závislost Gibbsovy funkce systému albit-anortit na složení (krystaly a tavenina)



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  $X_{An} = 0,887$ .

# Albit-anortit

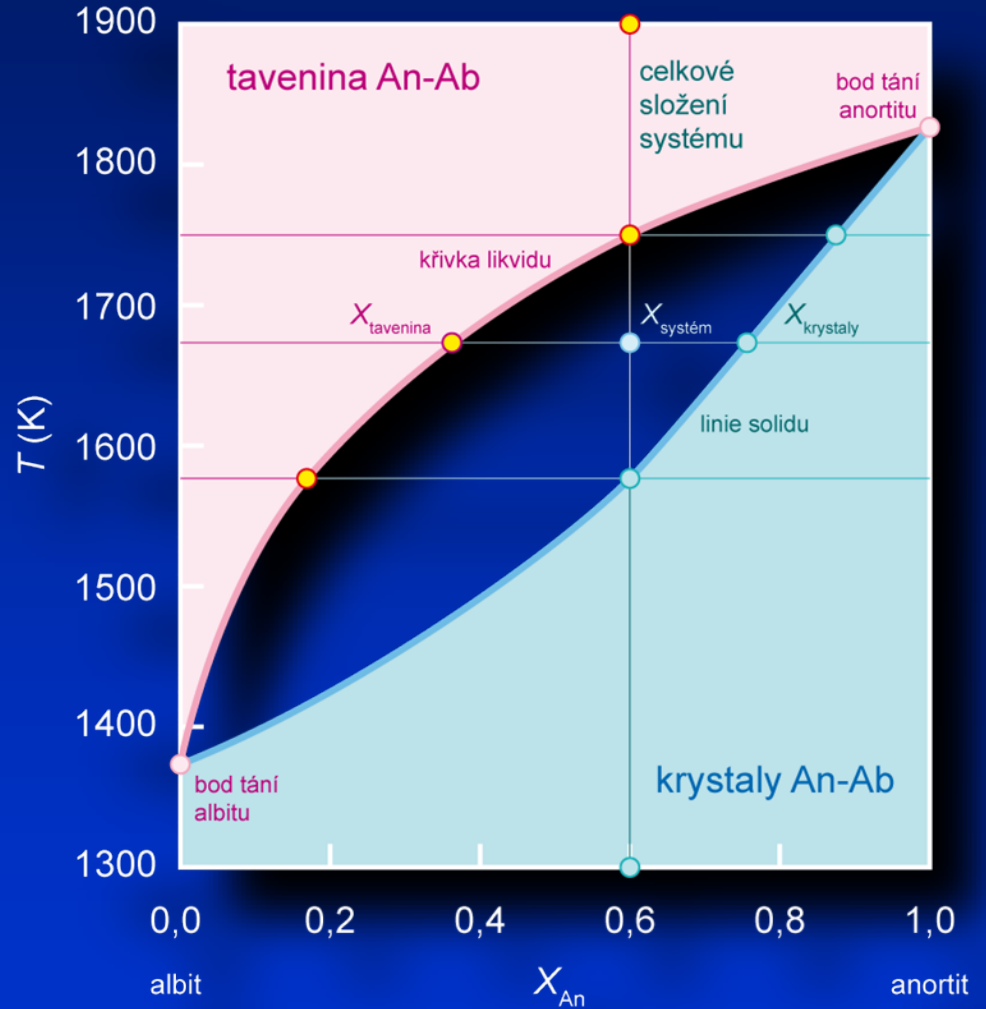
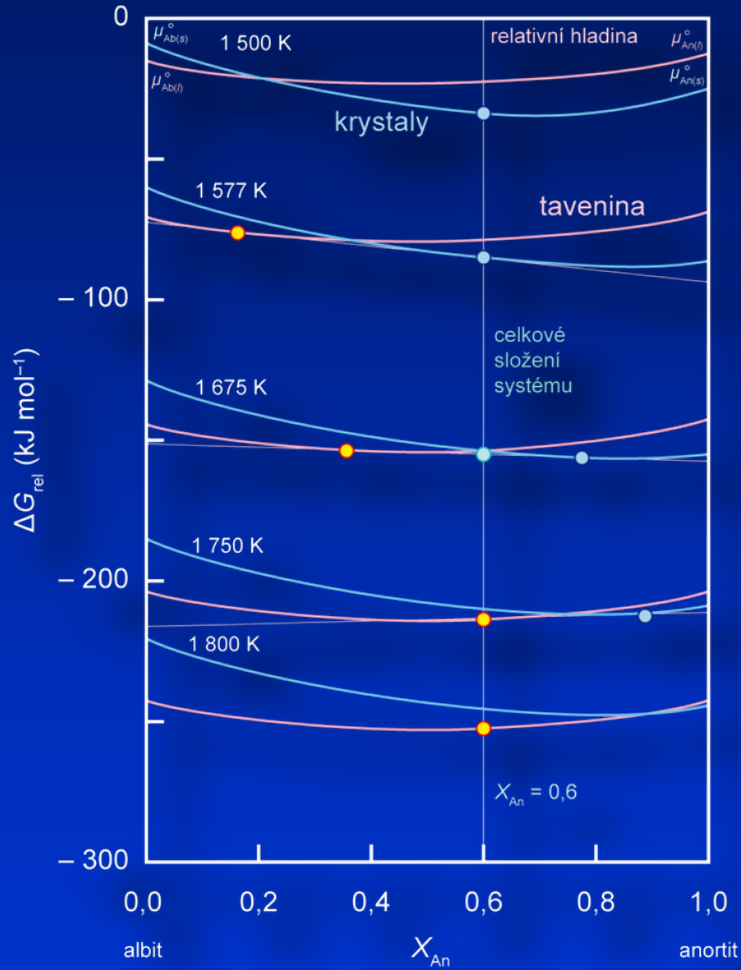
Závislost Gibbsovy funkce systému albit-anortit na složení (krystaly a tavenina)



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

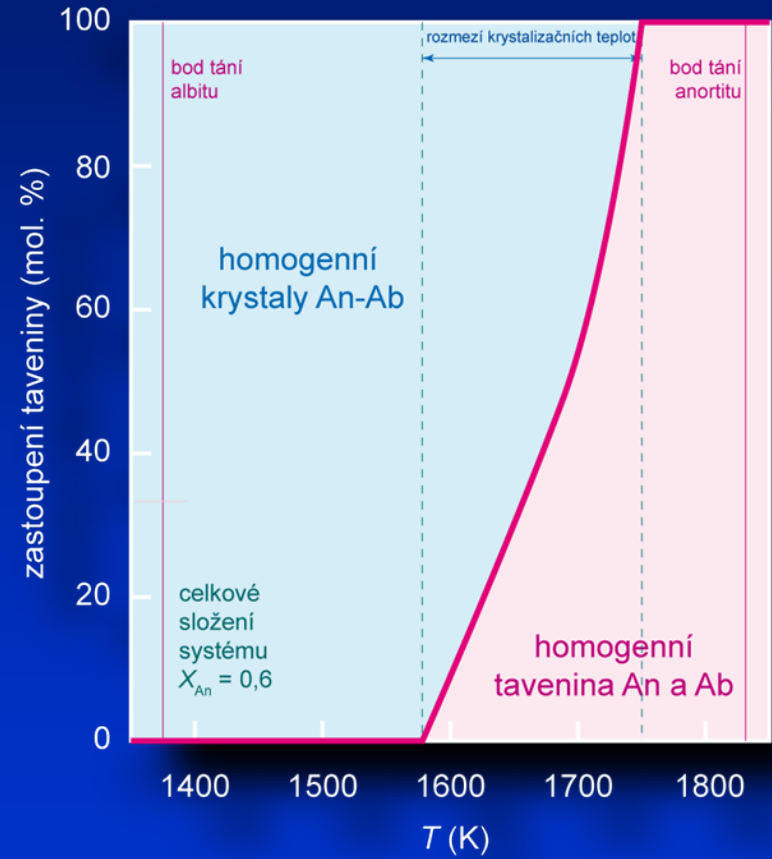
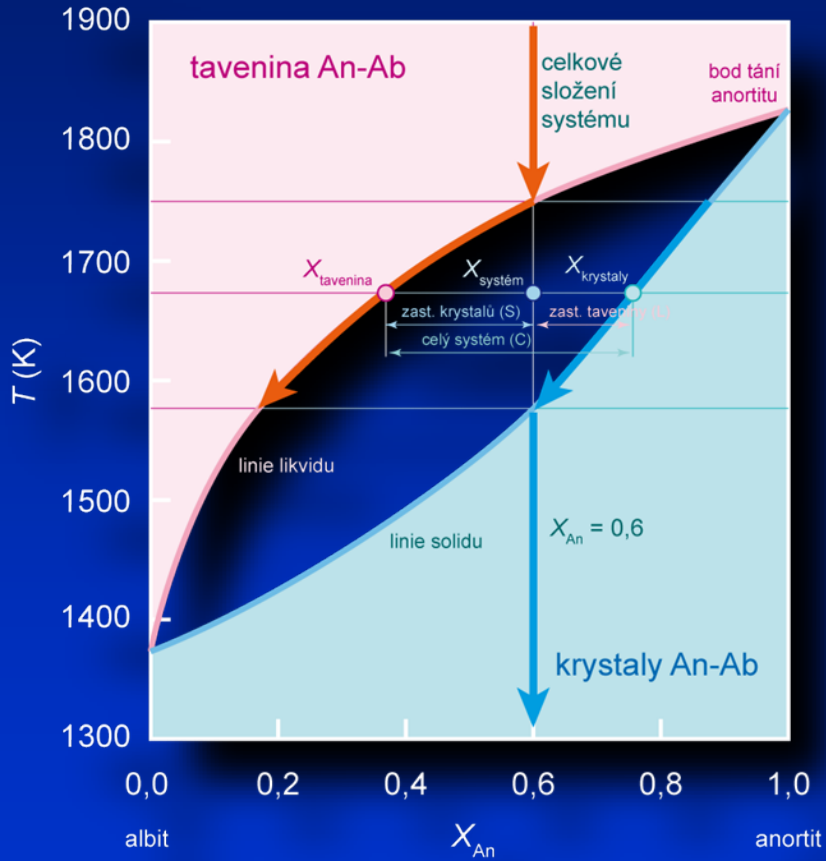
# Albit-anortit

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





# Chemické reakce – homogenní systémy

Rozpouštění CO<sub>2</sub> ve vodě

2×10<sup>-5</sup> molu CO<sub>2</sub> v 1 l vzduchu je uvedeno do kontaktu s 1 l vody



e299

e300

$$K = \frac{[\text{CO}_2(aq)]}{f_{\text{CO}_2(g)}}$$
$$f_{\text{CO}_2(g)} = \frac{p_{\text{CO}_2(g)}}{p^\circ}$$

e301

e302

$$p_{\text{CO}_2(g)}V = n_{\text{CO}_2(g)}RT$$
$$p_{\text{CO}_2(g)} = \frac{n_{\text{CO}_2(g)}RT}{V}$$

# Chemické reakce – homogenní systémy

Rozpouštění CO<sub>2</sub> ve vodě

2×10<sup>-5</sup> molu CO<sub>2</sub> v 1 l vzduchu je uvedeno do kontaktu s 1 l vody

e302a

$$n_{\text{CO}_2(g)}^{\circ} = n_{\text{CO}_2(g)} + n_{\text{CO}_2(aq)}$$

e302b

$$n_{\text{CO}_2(aq)} = x$$

e302c

$$n_{\text{CO}_2(g)} = n_{\text{CO}_2(g)}^{\circ} - x$$

e303

$$K = \frac{x}{f_{\text{CO}_2(g)}} = \frac{x}{\frac{p_{\text{CO}_2(g)}}{p^{\circ}}} = \frac{xp^{\circ}}{p_{\text{CO}_2(g)}}$$

e305

$$K = \frac{xp^{\circ}}{\frac{(n_{\text{CO}_2(g)}^{\circ} - x)RT}{V}} = \frac{xp^{\circ}V}{(n_{\text{CO}_2(g)}^{\circ} - x)RT}$$

# Chemické reakce – homogenní systémy

Rozpouštění CO<sub>2</sub> ve vodě

2×10<sup>-5</sup> molu CO<sub>2</sub> v 1 l vzduchu je uvedeno do kontaktu s 1 l vody

$$x = \frac{n_{\text{CO}_2(g)}^{\circ}}{p^{\circ}V + KRT}$$

$$x = 9,60 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$[\text{CO}_2(aq)] = 9,60 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$[\text{CO}_2(g)] = 1,04 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$f_{\text{CO}_2(g)} = 2,58 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\xi = 0,480$$

Profil Gibbsovy funkce pro reakci

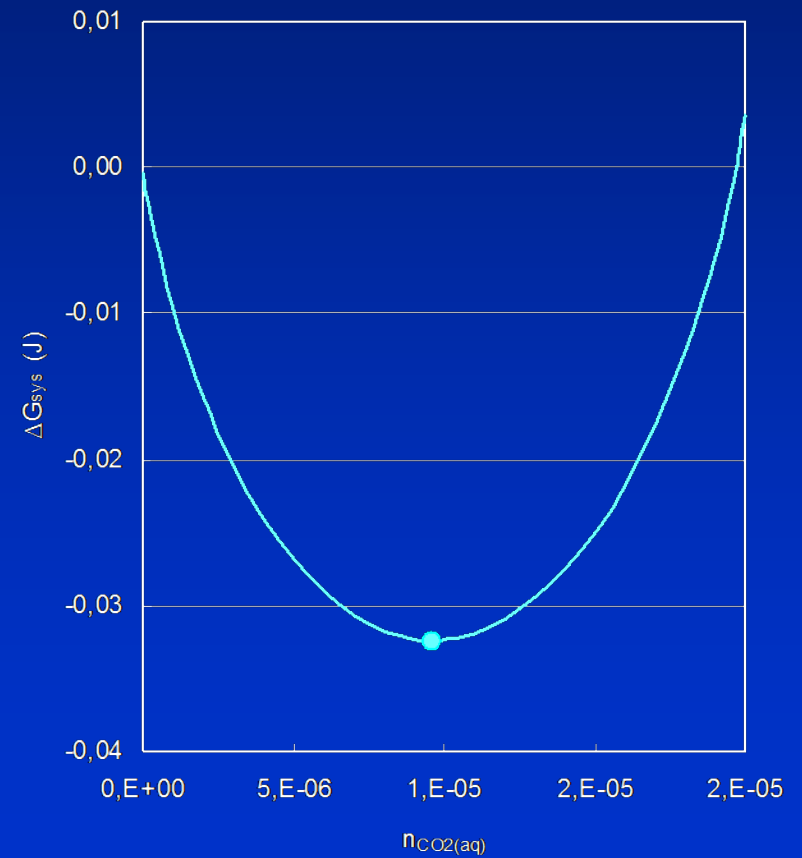
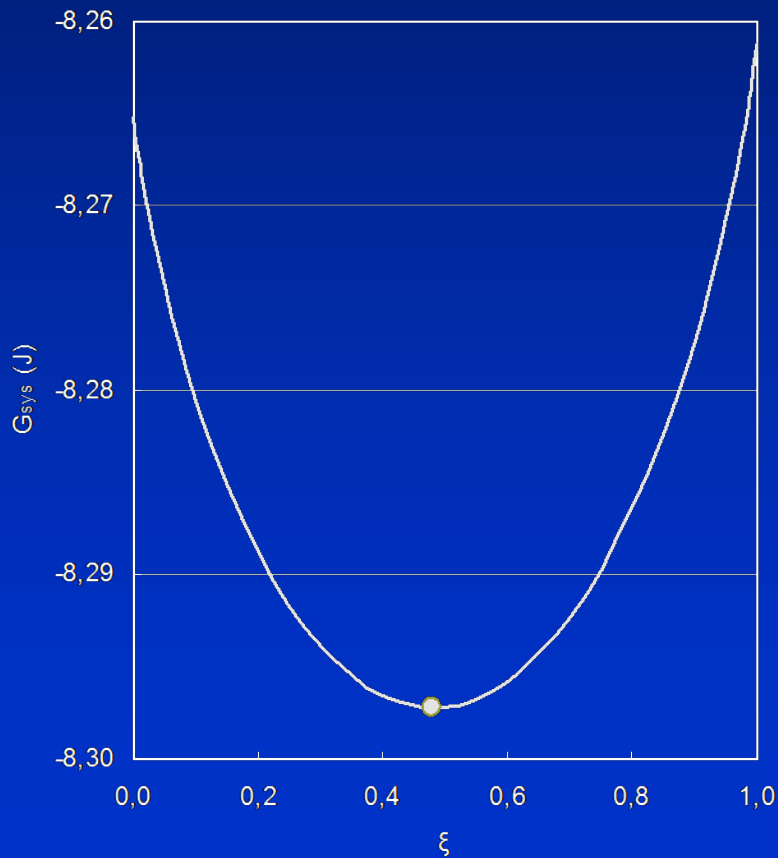
$$G_{\text{sys}} = G_{\text{CO}_2(g)} + G_{\text{CO}_2(aq)}$$

$$G_{\text{sys}} = n_{\text{CO}_2(g)} \left( G_{\text{CO}_2(g)}^{\circ} + RT \ln f_{\text{CO}_2(g)} \right) + n_{\text{CO}_2(aq)} \left( G_{\text{CO}_2(aq)}^{\circ} + RT \ln a_{\text{CO}_2(aq)} \right)$$

# Chemické reakce – homogenní systémy

Rozpouštění  $\text{CO}_2$  ve vodě

$2 \times 10^{-5}$  molu  $\text{CO}_2$  v 1 l vzduchu je uvedeno do kontaktu s 1 l vody



# Chemické reakce – homogenní systémy

Rozpouštění  $\text{CO}_2$  ve vodě

$2 \times 10^{-5}$  molu  $\text{CO}_2$  v 1 l vzduchu je uvedeno do kontaktu s 1 l vody

