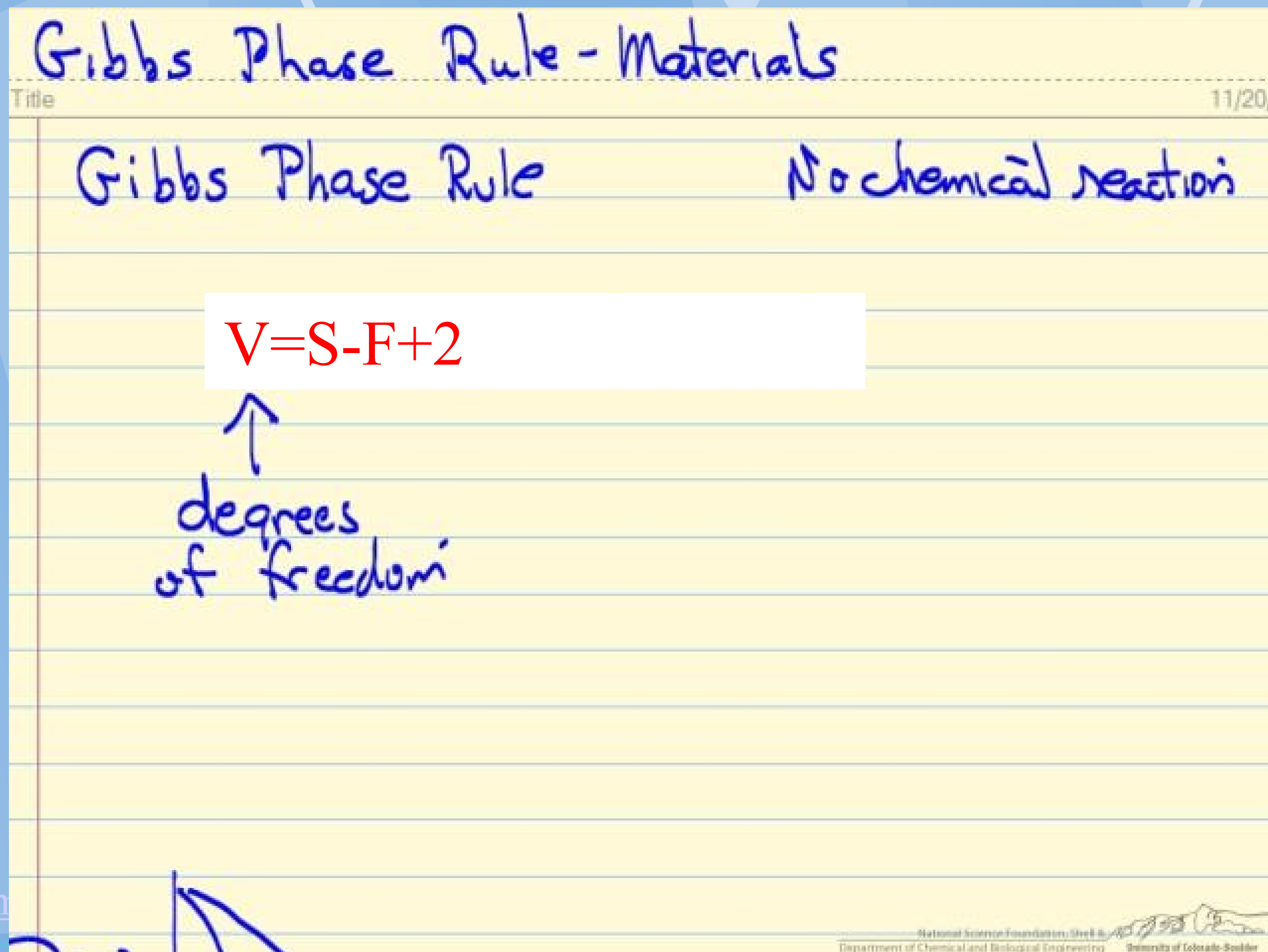
Gibbsovo fázové pravidlo



http://www.chem

Analogie v matematice

Case 4. There are three equations connecting the variables,

$$\begin{aligned} x+2y+3z&=10\\ x+y+z&=6\\ x+3y-z&=8. \end{aligned}$$

(7a, b, c)In this case we can not select any of the variables arbitrarily. The values of the variables are fixed because a system of three unknowns and three (linearly independent) equations has a unique solution.

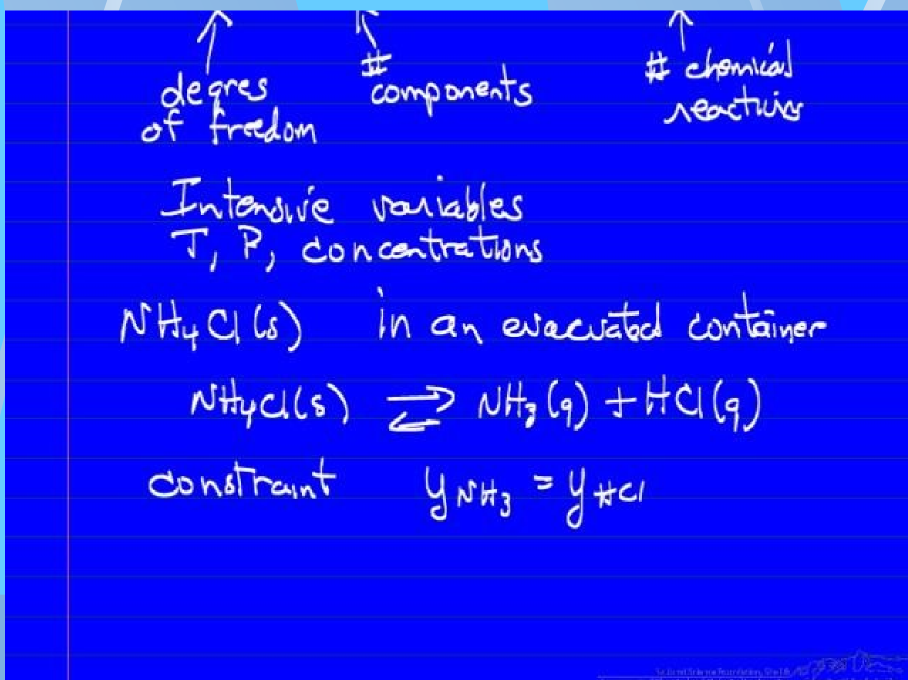
$$\begin{aligned} x&=3\\ y&=2\\ z&=1. \end{aligned}$$

(8a, b, c)The number of equations is three and the variance is zero.

Gibbsovo pravidlo

r.... počet intenzivních proměnných které lze z vnějšku měnit ($p, T, x_1^c \dots x_i^c$) s.. počet složek f... skutečný počet fází v soustavě

Chem. reakce v soustavě = dodatečná podmínka



nts/gibbspr/gibbspr.html

Relace počtu proměnných a podmínek

k jednoznačnému popisu termodynamicky stabilního stavu je třeba znát $f\cdot(s-1)+r$ hodnot proměnných

$r=2$ (p,T)

které jsou provázány $s\cdot(f-1)$ podmínkami pro rovnost chem. potenciálu ve fázích soustavy. Maximální počet fází f_{max} je dosažen pokud:

počet hodnot proměnných = počet podmínek

tedy: $f_{max}\cdot(s-1)+r = s\cdot(f_{max}-1)$ (1) $\quad f_{max}=r+s=2+s$

Je-li v soustavě ustavená i c chemických rovnovah, pak je počet podmínek vyšší o c

Stupeň volnosti

stupeň volnosti $v = f_{max} - f$ (2) udává kolik proměnných lze měnit v nulovém intervalu, při zachování počtu fází.

Zavedení (2) do (1): $f+v=s+r$

Pokud probíhají chem. Rovnováhu pak:

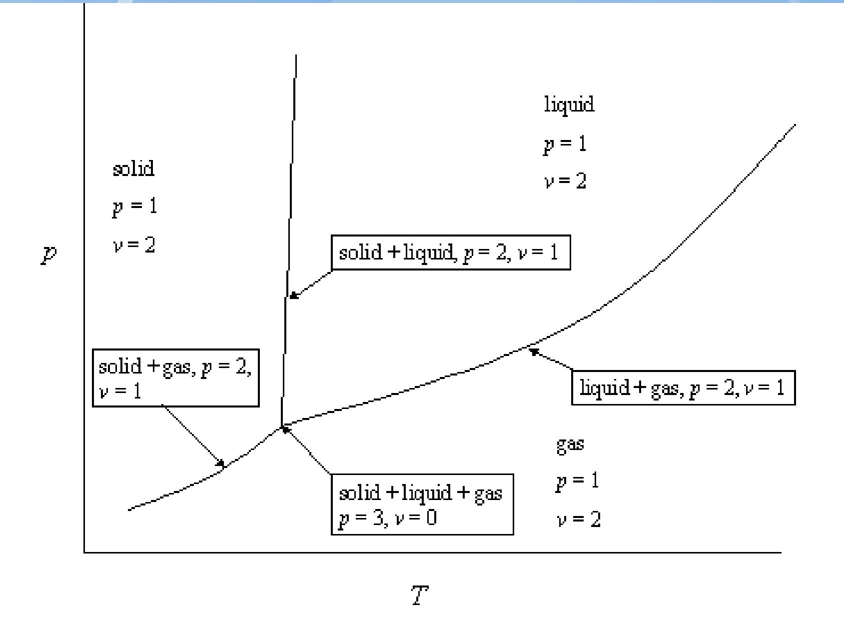
$f+v=s+r-c$

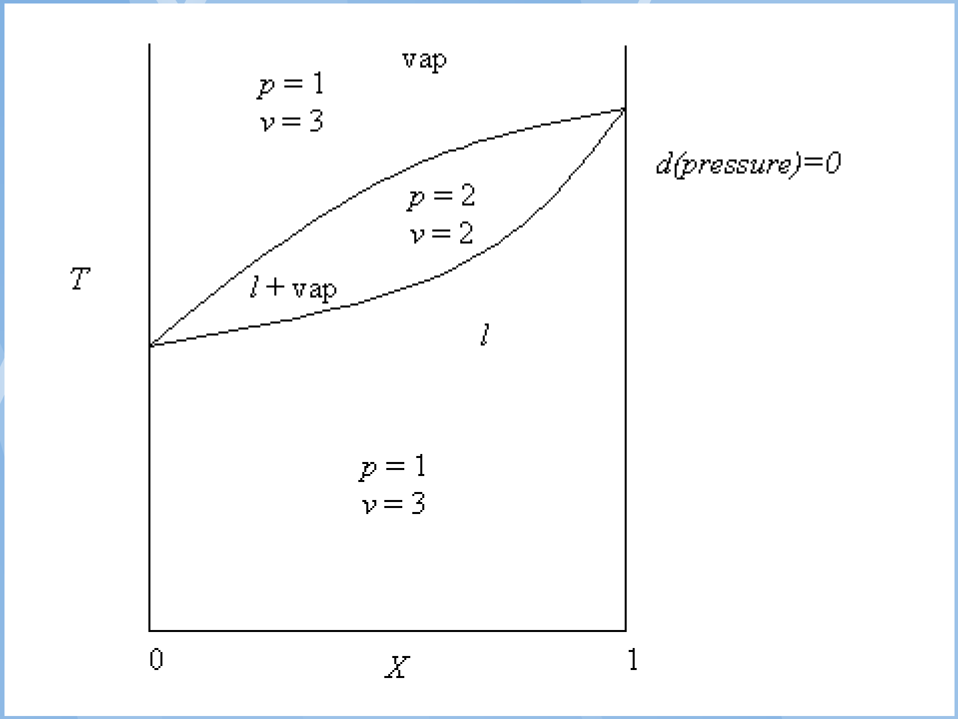
Příklady výpočtu stupňů volnosti „*v*“

$$v = 2 + s - f.$$

$$v = 2 + c - p.$$

2…teplota a tlak
s (c)… počet složek (component)
f (p)..počet fází (phase)



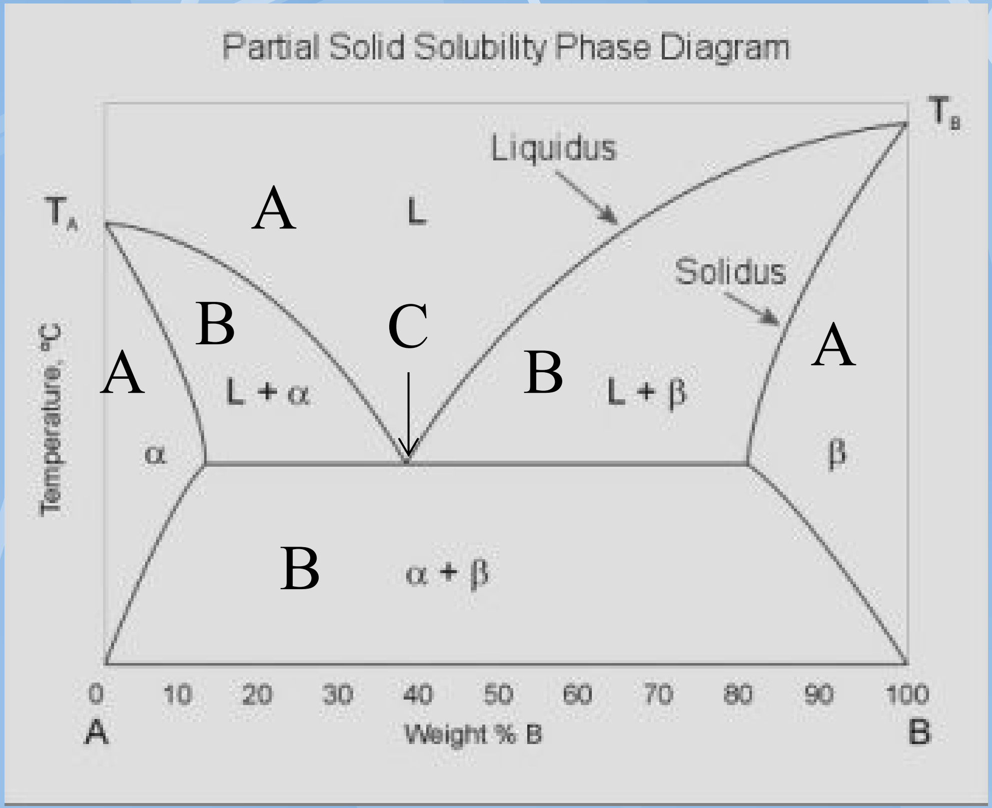


$$f_{max} = 2+2=4$$

$$= f_{max} - f$$

Stupně volnosti se týkají soustavy, nezahrnují. zda fixujeme v diagramu nějakou proměnnou.

Stupně volnosti ve vícesložkových soustavách



A......v=4-1=3

B......v=4-2=2

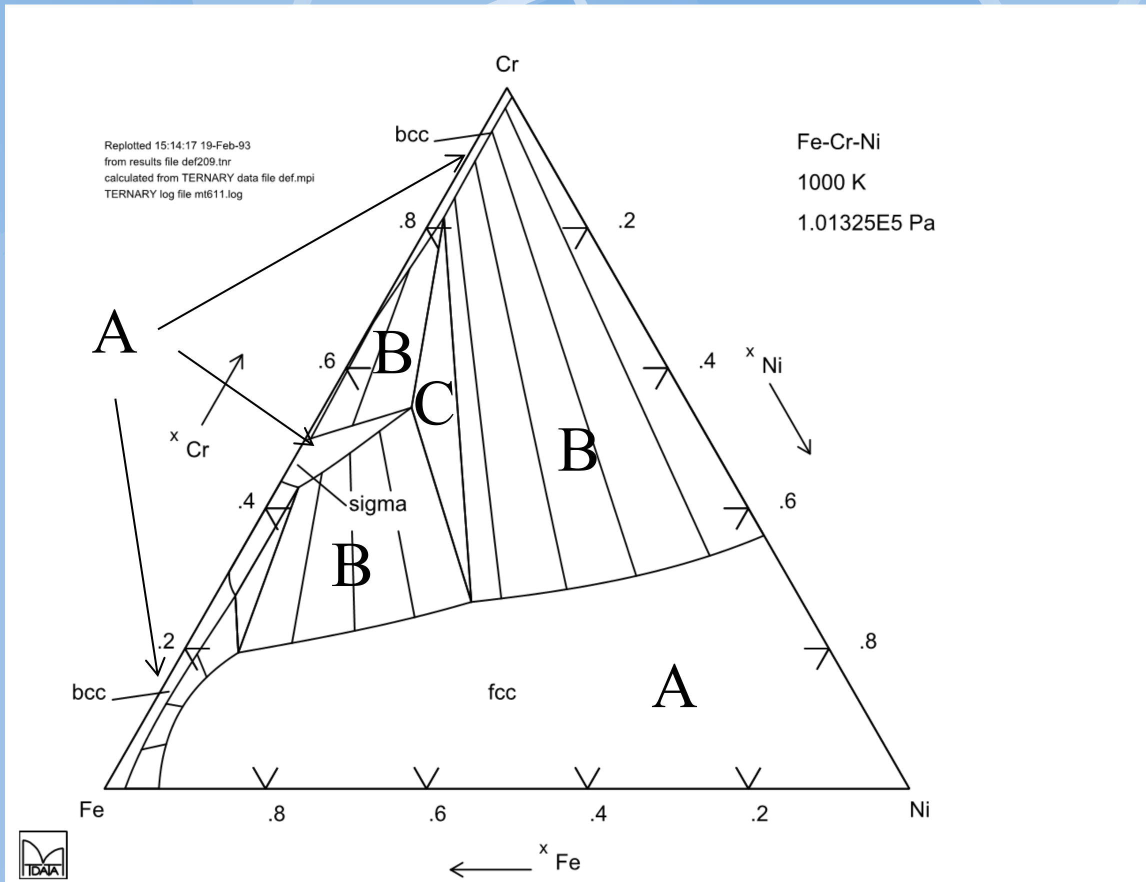
C......v=4-3=3

P=konst.

Kolik lze v reálném FD vidět max fází:

$f_{vizualních} = f_{max}$ – počet fixovaných proměnných=4-1=3

Stupně volnosti ve vícesložkových soustavách



fmax= s+2=3-2=5

v = fmax-f

A......v=5-1=4

B......v=5-2=3

C......v=5-3=2

Kolik lze v reálném FD vidět max fází:

fvizualních=fmax –počet fixovaných proměnných=5-2=3

Zákon zachování hmoty ve vícesložkové (+vícefázové) soustavě

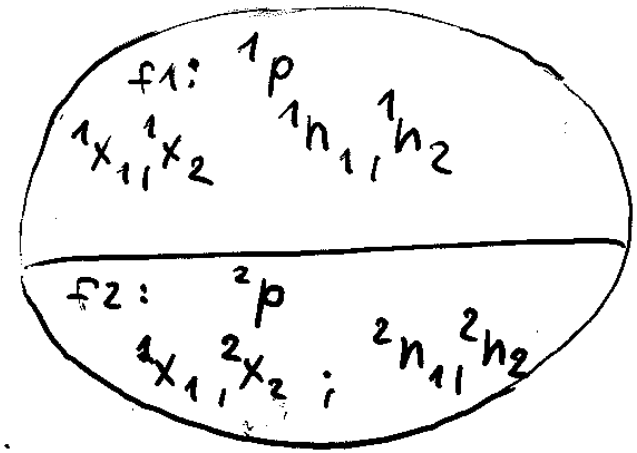
složky: $1, 2, \ldots i$

fáze: $1, 2, \ldots j$

vsázka:

${}^c n_1, {}^c n_2, \ldots {}^c n_i$

$$\sum_j {}^j n_i = {}^c n_i \quad (1)$$



celkové látkové mn. ${}^c n$ v soustavě:

$${}^c n = \sum_i {}^c n_i = \sum_i \sum_j {}^j n_i \quad (2)$$

celková molární koncentrace složky i:

$${}^c x_i = \frac{{}^c n_i}{{}^c n} \quad (3) \qquad \sum_i {}^c x_i = 1 \quad (3a)$$

molární podíl fáze j:

$${}^j p = \frac{{}^j n}{{}^c n} = \frac{\sum_i {}^j n_i}{\sum_i \sum_j {}^j n_i} \quad (4) \Rightarrow {}^j n = {}^j p \cdot {}^c n \quad (5) \qquad \sum_j {}^j p = 1 \quad (6)$$

definice molární fázové koncentrace:

$${}^j x_i = \frac{{}^j n_i}{{}^j n} \quad (7) \Rightarrow \quad {}^j n_i = {}^j x_i \cdot {}^j n \quad (8) \qquad \sum_i {}^j x_i = 1 \quad (9)$$

Zákon zachování hmoty:

Obecně (viz (1)) bilance pro složky 1, 2 … i

$$^{c}n_i = \sum_j {}^{j}n_i$$

zavedení r-ce (8):

$$^{c}n_i = \sum_j {}^{j}n \cdot {}^{j}x_i$$

$\cdot\, 1/n_c$ a viz (3) a (4):

$$\left\{ {}^{c}x_i = \sum_j {}^{j}p \cdot {}^{j}x_i \right\}^{(10)} \text{i rovnic}$$

Dále platí i rovnic typu (9), 1x typ (3a). Typ (6) nelze použít, neboť je lin. kombinací (3a) a (10).

Příklad (2 složky tvoří 2 fáze)

$$\begin{cases} {}^{c}n_1 = {}^{1}n_1 + {}^{2}n_1 \\ {}^{c}n_2 = {}^{1}n_2 + {}^{2}n_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} {}^{c}n_1 = {}^{1}n \cdot {}^{1}x_1 + {}^{2}n \cdot {}^{2}x_1 \\ {}^{c}n_2 = {}^{1}n \cdot {}^{1}x_2 + {}^{2}n \cdot {}^{2}x_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} {}^{c}x_1 = {}^{1}p \cdot {}^{1}x_1 + {}^{2}p \cdot {}^{2}x_1 & \text{I} \\ {}^{c}x_2 = {}^{1}p \cdot {}^{1}x_2 + {}^{2}p \cdot {}^{2}x_2 & \text{II} \end{cases} \quad i = 2 \text{ rovnic}$$

$$1 = {}^{1}x_1 + {}^{2}x_1 \qquad \underline{\text{III}}$$

$$1 = {}^{1}x_2 + {}^{2}x_2 \qquad \underline{\text{IV}}$$

$$1 = {}^{c}x_1 + {}^{c}x_2 \qquad \underline{\text{V}}$$

tj. celkem: $r = 2i + 1$ rovnic

$x = i \cdot (1 + j) + j$ neznámých

chceme-li určit všechny hodnoty (x) musíme znát alespoň:

$$x - r = (2i + 1) - [i \cdot (1 + j) + j] =$$

$$= j + ij - i + 1$$ z nich

tj celkem: $r = 5$ rovnic

$x = 8$ neznámých

tj. k „úplnému" definování binární rovnováhy v dvou-složkové soustavě je třeba znát nejméně $x - r = 3$ hodnoty z výběru:

${}^{c}x_1, \; {}^{c}x_2, \; {}^{1}p, \; {}^{2}p, \; {}^{1}x_1, \; {}^{1}x_2, \; {}^{2}x_1, \; {}^{2}x_2$

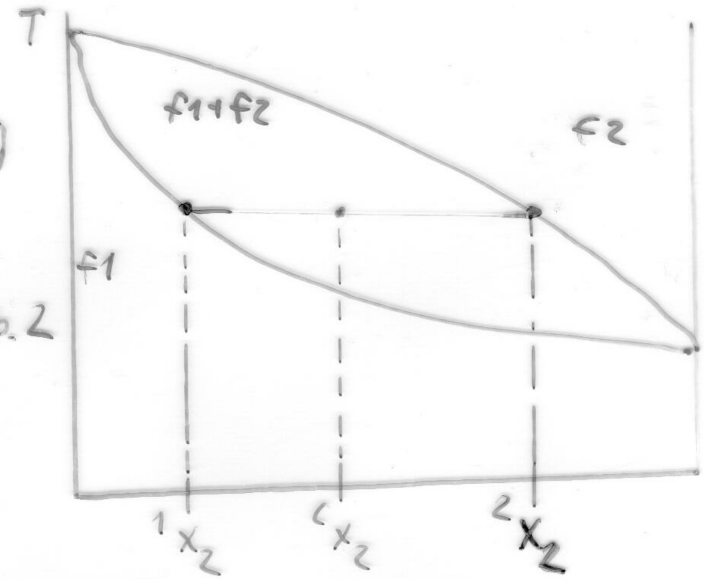
Binární rovnováha v dvousložkové soustavě

Předpoklad: známe ${}^{c}x_1, {}^{1}x_2, {}^{2}x_2$

Lze snadno dopočíst (viz r-ce III, IV, V)

${}^{c}x_1, {}^{1}x_1, {}^{1}x_2$

dále platí (I resp II) pro složku $i = 1$ resp. 2



$${}^{1}x_i \cdot {}^{1}p + {}^{2}x_i \cdot {}^{2}p = {}^{c}x_i$$

$$\text{— " —} = {}^{c}x_i \cdot ({}^{1}p + {}^{2}p)$$

$$({}^{1}x_i \cdot {}^{1}p - {}^{c}x_i \cdot {}^{1}p) + ({}^{2}x_i \cdot {}^{2}p - {}^{c}x_i \cdot {}^{2}p) = 0$$

$${}^{1}p \cdot ({}^{1}x_i - {}^{c}x_i) = {}^{2}p \cdot ({}^{c}x_i - {}^{2}x_i)$$

„páka"

tedy: $$\boxed{\frac{{}^{1}p}{{}^{2}p} = \frac{{}^{c}x_1 - {}^{2}x_1}{{}^{2}x_1 - {}^{c}x_1} = \frac{{}^{c}x_2 - {}^{2}x_2}{{}^{2}x_2 - {}^{c}x_2}} \quad (\alpha)$$

tzv: PÁKOVÉ PRAVIDLO

z kombinace (6) a (I) lze zjistit:

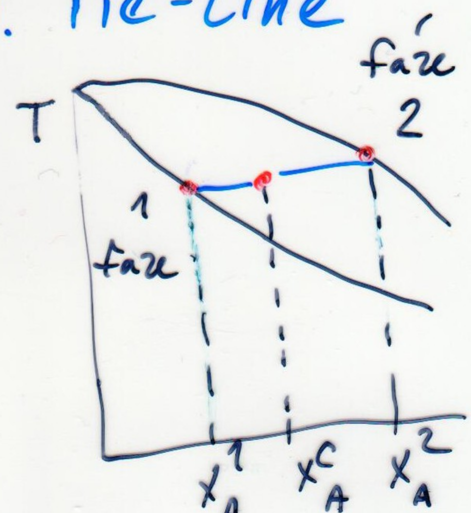
$$\boxed{{}^{1}p = \frac{{}^{c}x_i - {}^{2}x_i}{{}^{2}x_i - {}^{1}x_i}} \quad (\beta) \qquad \text{a} \qquad \boxed{{}^{2}p = \frac{{}^{c}x_i - {}^{1}x_i}{{}^{2}x_i - {}^{1}x_i}} \quad (\gamma)$$

K zapamatování viz obrázek (analogie rovnováhy na páce)   POZOR: rovnice (α), (β), (γ) platí pouze pro dvoufázovou rovnováhu

Zákon zachování hmoty v koexistujících fázích (grafická interpretace)

počet koex. f	označení
2	Tie-Line (konoda,
3	Tie-triangle
4	Tie-square
...	Tie-multiangle

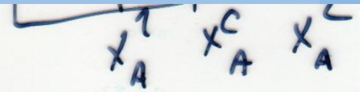
1. Tie-Line



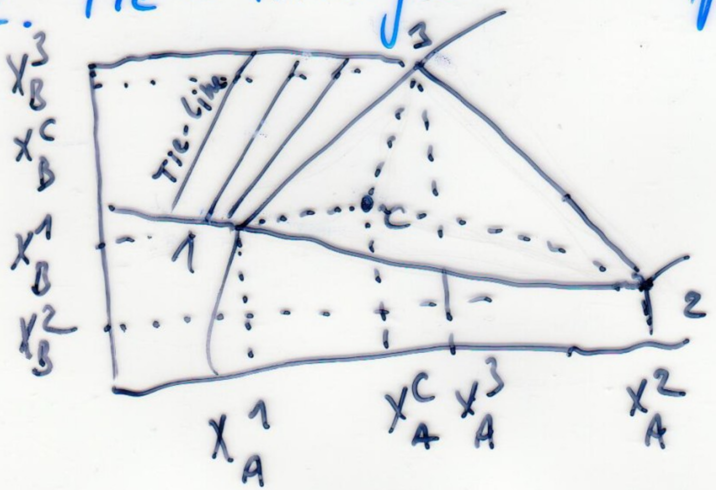
podíly fází:

$$p_1 = \frac{L(\vdash\!\dashv c,2)}{L(\vdash\!\dashv 1,2)} \qquad p_2 = \frac{L(\vdash\!\dashv c,1)}{L(\vdash\!\dashv 1,2)}$$

výskyt: od 2. složek



2. Tie - triangle

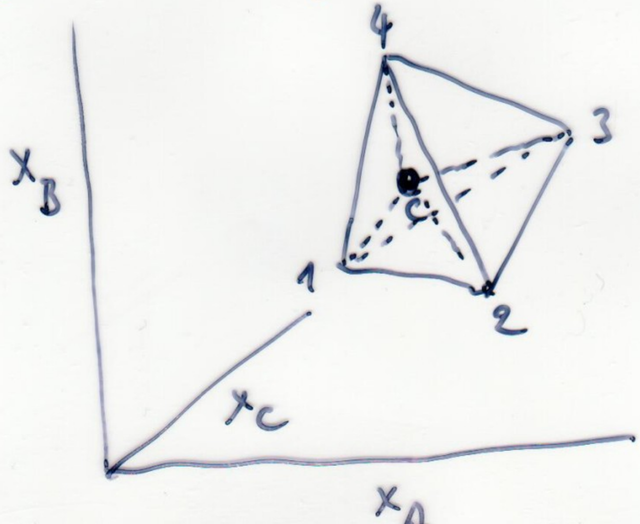


$$\mu_1 = \frac{S(\Delta c,2,3)}{S(\Delta 1,2,3)} \qquad \mu_2 = \frac{S(\Delta c,1,3)}{S(\Delta 1,2,3)}$$

$$\mu_3 = \frac{S(\Delta c,1,2)}{S(\Delta 1,2,3)}$$

Výskyt: od 3. složek

3. Tie - square



$$\mu_1 = \frac{V(o\, c,2,3,4)}{V(o\, 1234} \qquad \mu_2 = \frac{V(o\, c\, 134)}{V(o\, 1234)}$$

$$\mu_3 = \frac{V(o\, c\, 124)}{V(o\, 1234)} \qquad \mu_4 = \frac{V(o\, c\, 123)}{V(o\, 1234)}$$

Výskyt: od 4 složek

Diskuse