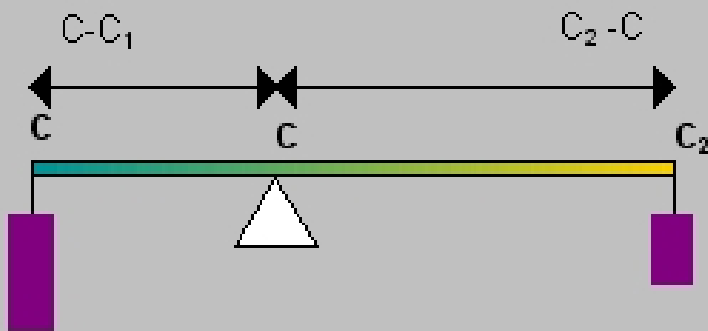


Zákon zachování hmoty

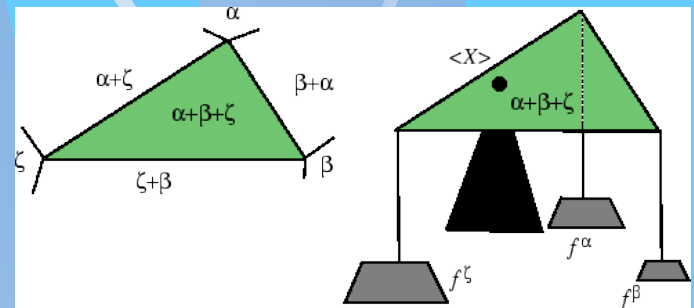
(obecné pákové pravidlo)

(Gibbsův zákon fází. eng: „level rule“)



Fraction of phase 1
is given by $\frac{C_2 - C}{C_2 - C_1}$

Fraction of phase 2
is given by $\frac{C - C_1}{C_2 - C_1}$



Zákon zachování hmoty ve vícesložkové (+více fázové) soustavě

složky: $1, 2, \dots, i$

fáze: $1, 2, \dots, j$

vzázka:

$$c_{n_1}, c_{n_2}, \dots, c_{n_i}$$

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

celkové látkové mn.

n v soustavě:

$$c_n = \sum_i c_{n_i} = \sum_i \sum_j j n_i \quad (2)$$

celková molární koncentrace složky i :

$$c_{x_i} = \frac{c_{n_i}}{c_n} \quad (3) \quad \sum_i c_{x_i} = 1 \quad (3a)$$

molární podíl fáze j :

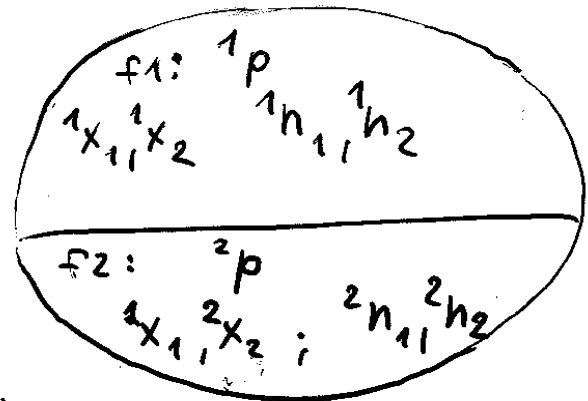
$$j_p = \frac{j_n}{c_n} = \frac{\sum_i j n_i}{\sum_i \sum_j j n_i} \quad (4) \Rightarrow j_n = j_p \cdot c_n \quad (5)$$

$$\sum_j j_p = 1 \quad (6)$$

definice molární fázové koncentrace:

$$j_{x_i} = \frac{j_{n_i}}{j_n} \quad (7) \Rightarrow j_{n_i} = j_{x_i} \cdot j_n \quad (8)$$

$$\sum_i j_{x_i} = 1 \quad (9)$$



Zákon zachování hmoty:

Obecně (viz (4)) bilance pro slož-

$$^c h_i = \sum_j \dot{h}_i \quad \text{ky } 1, 2, \dots, i$$

zavedení t-ze (8):

$$^c h_i = \sum_j \dot{h}_i \cdot \dot{x}_i$$

• $1/n_c$ a viz (3) a (4):

$$\left\{ x_i = \sum_j \dot{p} \cdot \dot{x}_i \right\}^{(10)} \text{ rovnice}$$

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

Příklad (2 složky tvoří 2 fáze)

$$\begin{cases} ^c h_1 = ^1 h_1 + ^2 h_1 \\ ^c h_2 = ^1 h_2 + ^2 h_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} ^c h_1 = ^1 h \cdot ^1 x_1 + ^2 h \cdot ^2 x_1 \\ ^c h_2 = ^1 h \cdot ^1 x_2 + ^2 h \cdot ^2 x_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} ^c x_1 = ^1 p \cdot ^1 x_1 + ^2 p \cdot ^2 x_1 \\ ^c x_2 = ^1 p \cdot ^1 x_2 + ^2 p \cdot ^2 x_2 \end{cases} \begin{matrix} \text{I} \\ \text{II} \end{matrix} \text{ rovnice}$$

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

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

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

tj. celkem: $t = 2i + 1$ rovnic
 $x = i \cdot (1+j) + j$ neznámých

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

$$x - t = (2i + 1) - [i \cdot (1+j) + j] = \\ = j + ij - i + 1 \quad \text{z nich}$$

tj. celkem: $t = 5$ rovnic
 $x = 8$ neznámých

tj. k „úplnému“ definování binární rovnováhy v dvou-složkové soustavě je třeba znát nejméně $x - t = 3$

hodnoty z výběru:

$$^1x_1, ^1x_2, ^1p, ^2p, ^1x_1, ^1x_2, ^2x_1, ^2x_2$$

**Rozdíl mezi počtem neznámých a počtem rovnic je „stupeň volnosti v“
pro matematickou soustavu r rovnic a x
neznámých**

Binární rovnováha v dvou složkové soustavě

Předpoklad: známe $^cX_1, ^1X_2, ^2X_2$

Lze snadno dopočítat (viz kce III, IV, V)

$^cX_1, ^1X_1, ^1X_2$

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

$$\begin{aligned} ^1X_i \cdot ^1p + ^2X_i \cdot ^2p &= ^cX_i \\ \text{---} u \text{---} &= ^cX_i \cdot (^1p + ^2p) \end{aligned}$$

$$(^1X_i \cdot ^1p - ^cX_i \cdot ^1p) + (^2X_i \cdot ^2p - ^cX_i \cdot ^2p) = 0$$

$$^1p \cdot (^1X_i - ^cX_i) = ^2p \cdot (^cX_i - ^2X_i) \quad \leftarrow \text{"páka"}$$

tedy:

$$\boxed{\frac{^1p}{^2p} = \frac{^cX_1 - ^2X_1}{^1X_1 - ^cX_1} = \frac{^cX_2 - ^2X_2}{^2X_2 - ^cX_2}} \quad \leftarrow \text{tzv:}$$

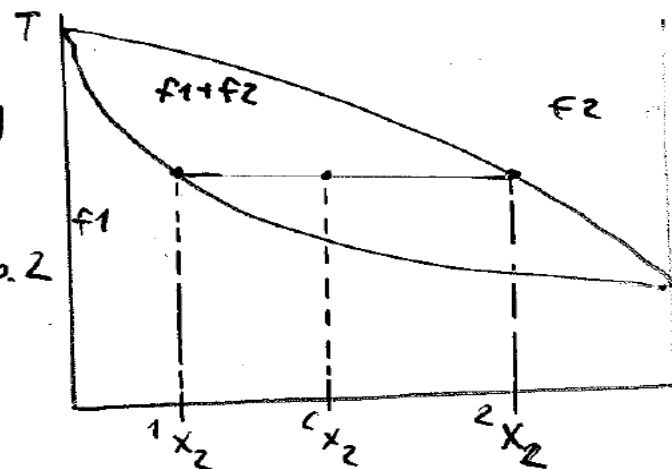
(α) PÁKOVÉ PRAVIDLO

z kombinace (α) a (I) lze zjistit:

$$\boxed{^1p = \frac{^cX_i - ^2X_i}{^2X_i - ^1X_i}} \quad (β) \quad \text{a}$$

$$\boxed{^2p = \frac{^cX_i - ^1X_i}{^2X_i - ^1X_i}} \quad (γ)$$

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



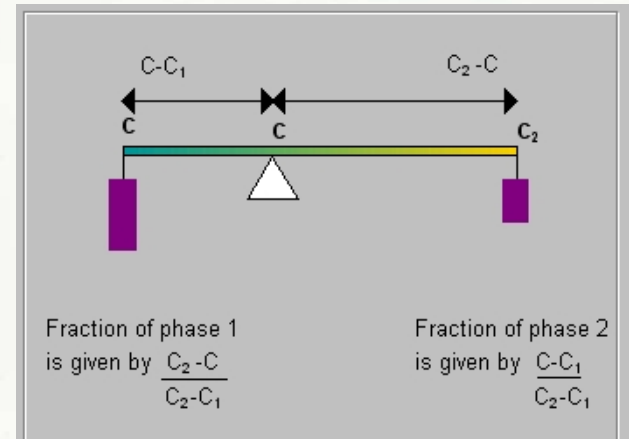
Platnost pákového pravidla

Pákové pravidlo platí pokud bychom použili místo molárních zlomku a fázových podílů hmotnostní zlomky a fázové podíly.

Rozšíření na objemové zlomky a fázové podíly platí pouze pokud se nemění molární objemy jednotlivých složek přecházejících mezi fázem.

Zákon zachování hmoty v koexistujících fázích (grafická interpretace)

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

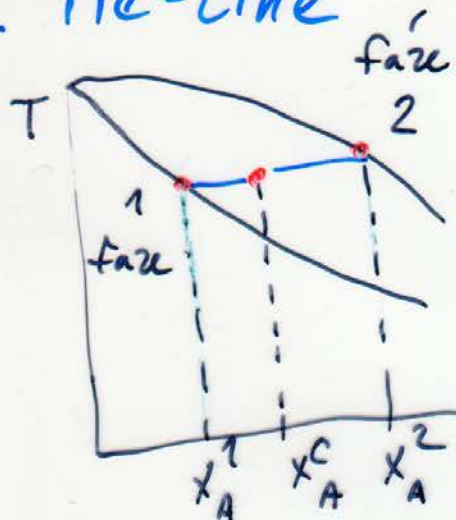


Analogie rovnosti momentů na páce:

$$^1p(^1x_2 - ^Cx_2) = ^2p(^Cx_2 - ^2x_2)$$

Síla1 . Vzdálenost1 = Síla2 . Vzdálenost2

1. Tie-Line



podíly fází:

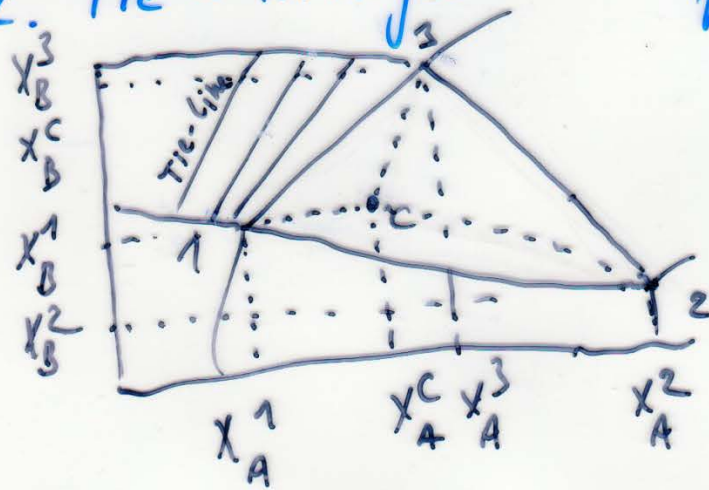
$$n_1 = \frac{L(m, 2)}{L(m, 1, 2)}$$

$$n_2 = \frac{L(m, 1)}{L(m, 1, 2)}$$

výskyt: od 2. složek

Platí i pro tie-line v ternárních a vyšších soustavách

2. Tie - triangle

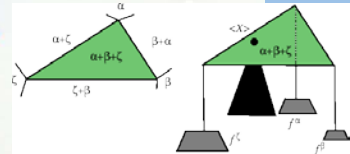


$$h_1 = \frac{S(\Delta C, 2, 3)}{S(\Delta 1, 2, 3)}$$

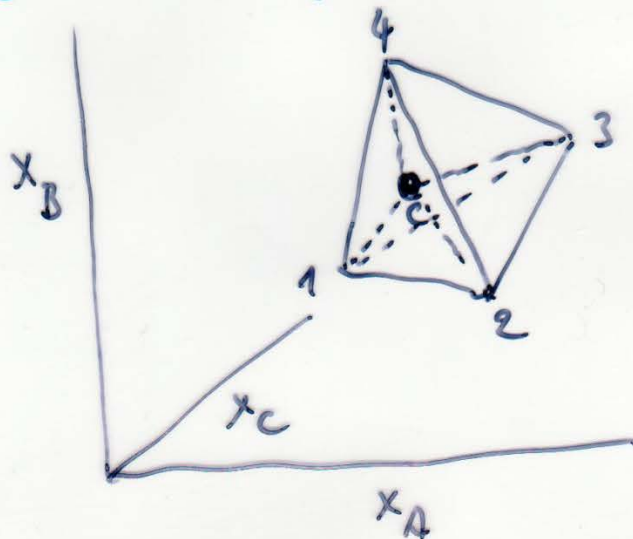
$$h_2 = \frac{S(\Delta C, 1, 3)}{S(\Delta 1, 2, 3)}$$

$$h_3 = \frac{S(\Delta C, 1, 2)}{S(\Delta 1, 2, 3)}$$

Výskyt: od 3. složek



3. Tie - square



$$h_1 = \frac{V(O C, 2, 3, 4)}{V(O 1, 2, 3, 4)}$$

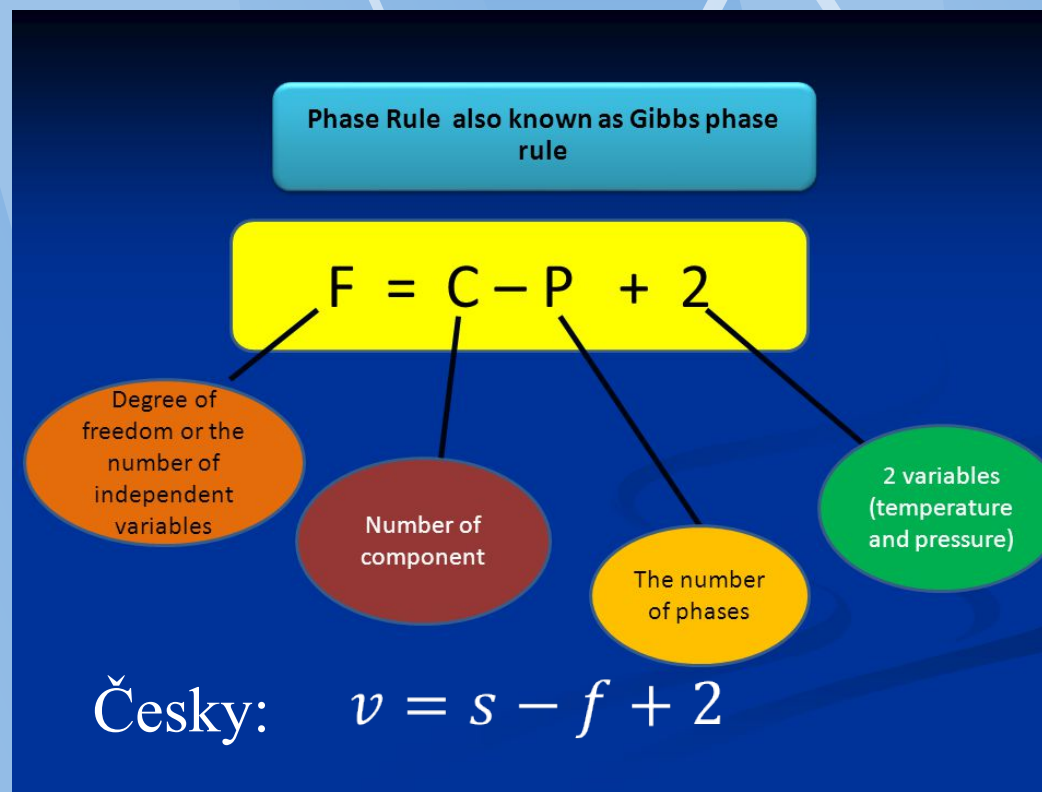
$$h_2 = \frac{V(O C 1, 3, 4)}{V(O 1, 2, 3, 4)}$$

$$h_3 = \frac{V(O C 1, 2, 4)}{V(O 1, 2, 3, 4)}$$

$$h_4 = \frac{V(O C 1, 2, 3)}{V(O 1, 2, 3, 4)}$$

Výskyt: od 4 složek

Odvození Gibbsova zákona fází



Odvození

„stupeň volnosti v“

Počet fází v soustavě „f“

Počet složek v soustavě „s“

Stav soustavy je jednoznačně určen známe-li: p, T a množství složek ve fázích což je proměnných:

$$2 + f \cdot s$$

Stav soustavy je také jednoznačně určen známe-li: p, T a složení fází spojené normalizační podmínkou

$$2 + f \cdot (s-1)$$

V rovnováze platí rovnost chemického potenciálu pro všechny složky ve fázích tj. počet rovnic :

$$S (f - 1)$$

Pak pro stupeň volnosti platí:

$$v = 2 + f \cdot (s-1) - S (f - 1) = s - f + 2$$

$$f + v = s + 2$$

Podmínky snižující stupeň volnosti

Bez omezujících podmínek pro stupeň volnosti platí:

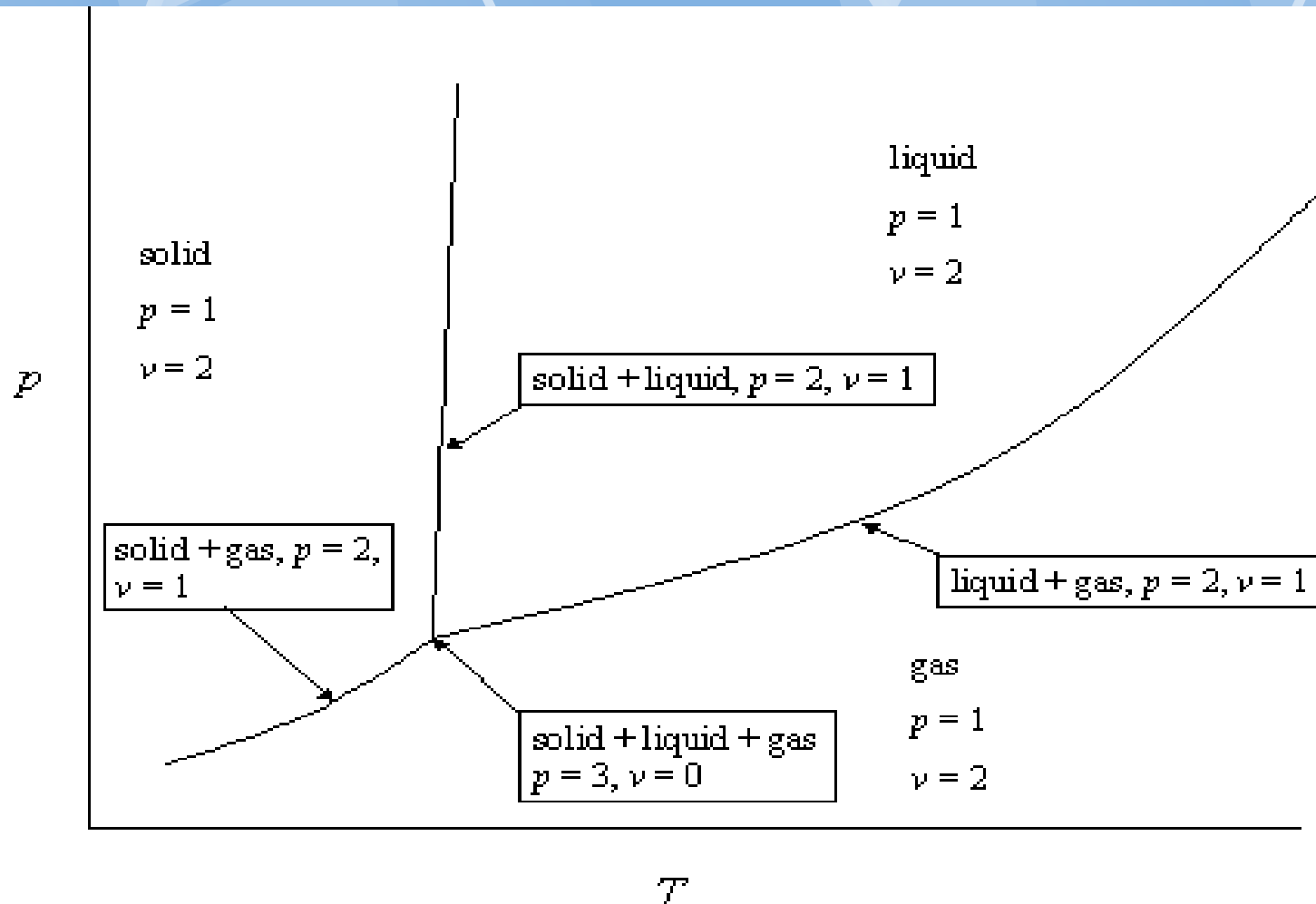
$$f+v= s+2$$

Je-li „C“ omezujících podmínek (p, T, složení) pak je stupeň volnosti nižší:

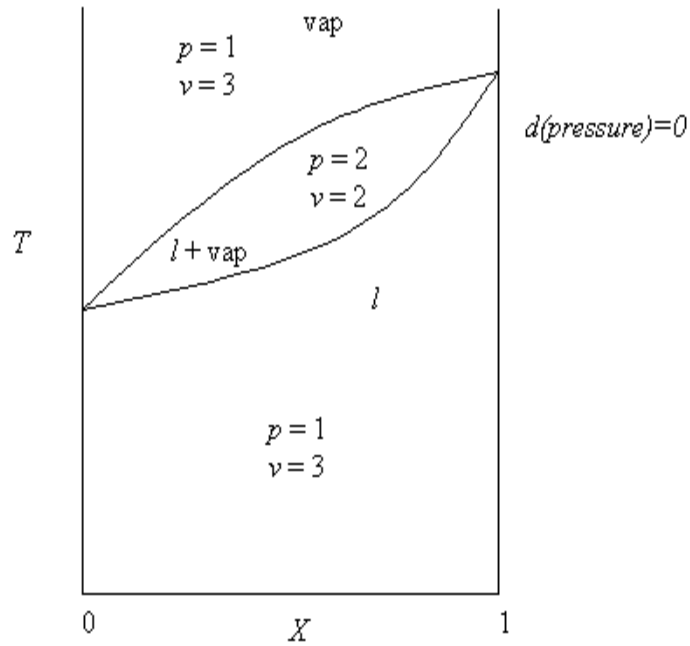
$$v= s-f+2-c$$

Pro stavové i „grafické“ omezující podmínky postupujeme stejně.

Příklady – unární soustava

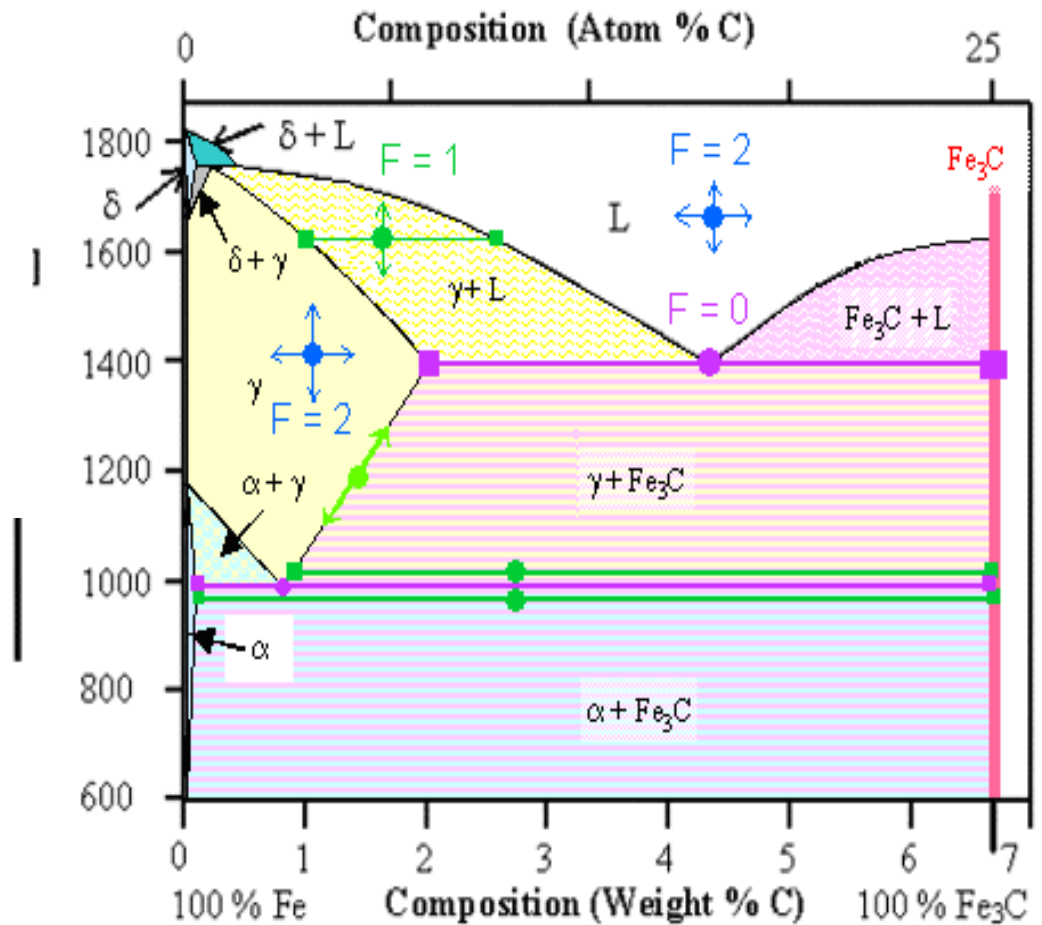


Binární soustava

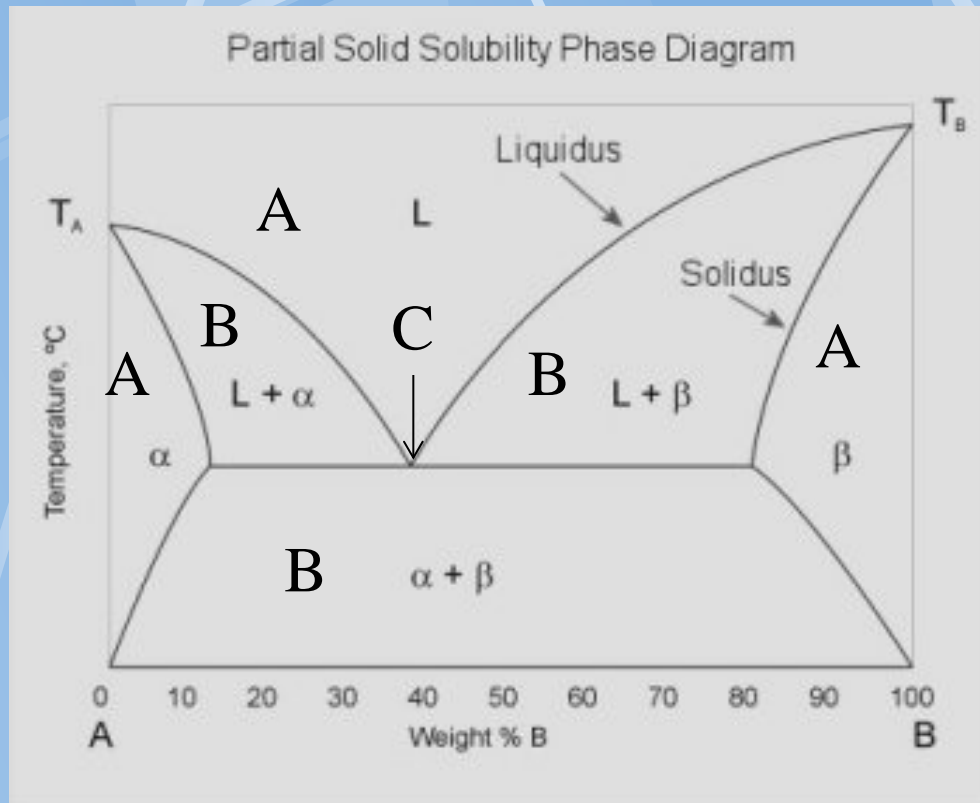


Vnější proměnné (grafické, reakce)

- Připuštěna variabilita tlaku $c=0$ (nahore)
- Fixace tlaku $c=1$ (Obr. V pravo)



Stupně volnosti ve vícesložkových soustavách



$$A \dots v = 4 - 1 = 3$$

$$B \dots v = 4 - 2 = 2$$

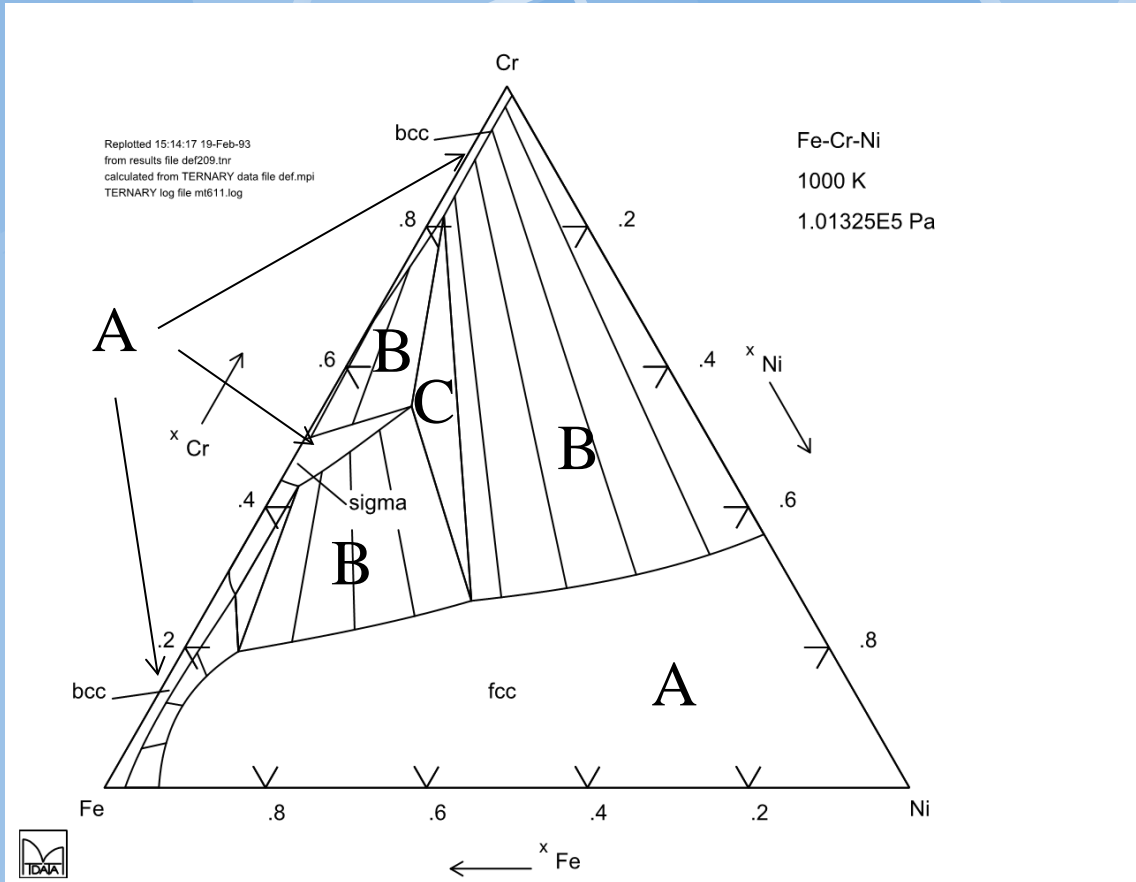
$$C \dots v = 4 - 3 = 1$$

P = konst.

Kolik lze v reálném FD vidět max. fází:

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

Stupně volnosti ve vícesložkových soustavách



$$f_{\max} = s + 2 = 3 - 2 = 5$$

$$v = f_{\max} - f$$

$$A \dots v = 5 - 1 = 4$$

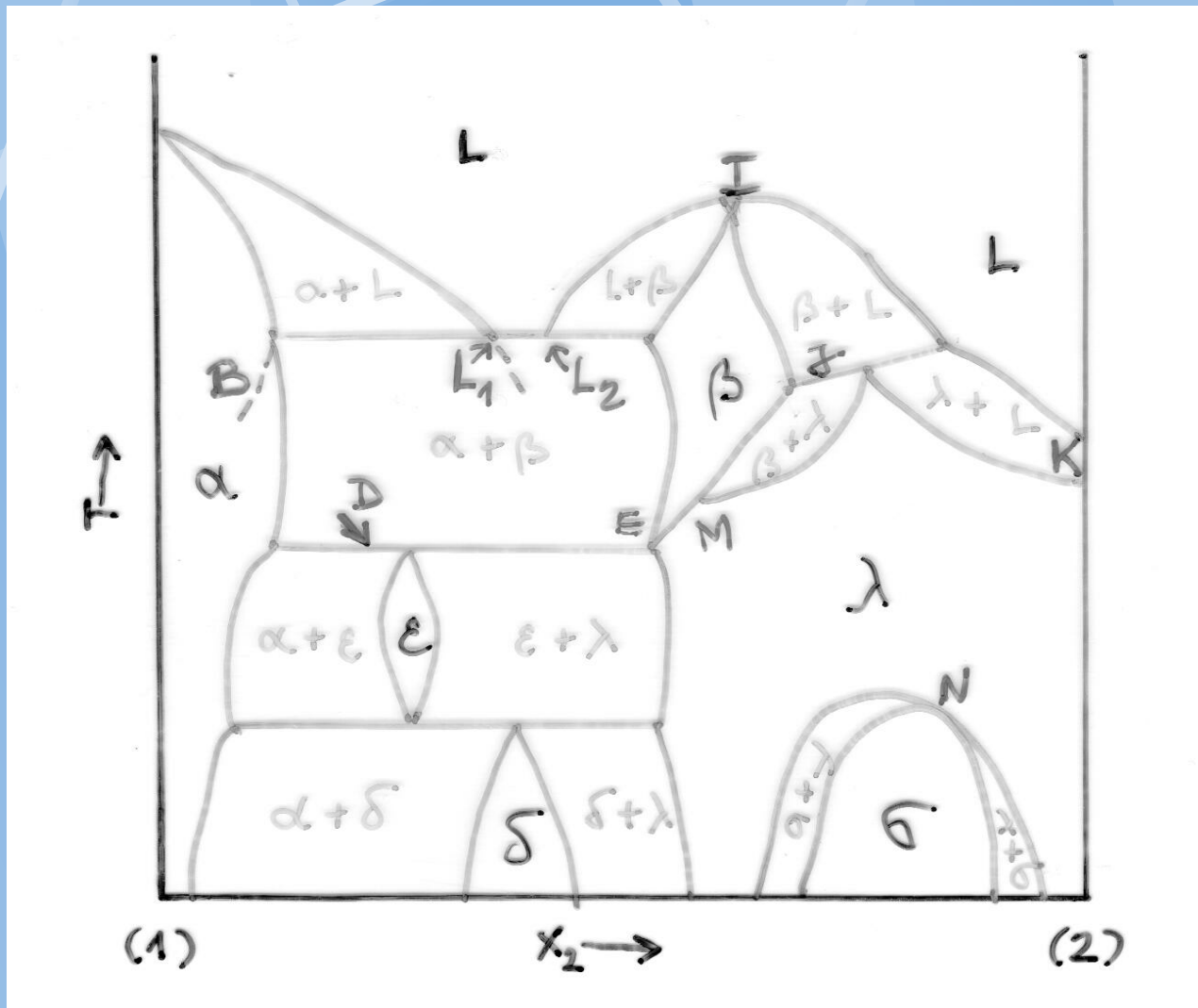
$$B \dots v = 5 - 2 = 3$$

$$C \dots v = 5 - 3 = 2$$

Kolik lze v reálném FD vidět max fází:

$$f_{\text{vizualních}} = f_{\max} - \text{počet fixovaných proměnných} = 5 - 2 = 3$$

Diskuse



Najdi chyby ve fázovém diagramu