

Fázový diagram složek dokonale nemísitelných v pevné fázi

Zadání

Sestrojte fázový diagram pro systém anortit-diopsid. Složky anortit a diopsid vytvářejí dokonale mísitelnou taveninu a jsou dokonale nemísitelné v pevné fázi. K dispozici jsou následující termodynamické údaje:

	$T_{\text{tání}}$ K	$\Delta H_{\text{tání}}$ J/mol
anortit	1830	134000
diopsid	1665	138000

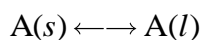
Pro celkové složení systému X_{An} dále určete:

1. teplotu, kdy se v systému objeví první krystaly
2. teplotu, kdy bude v systému poslední kapka taveniny (teplota eutektika)
3. složení taveniny při teplotě 1650 K a množství taveniny a krystalů při této teplotě.

Řešení

Odvození vztahu pro linie likvidu ve fázovém diagramu

Rovnováha mezi krystaly a taveninou složky A



je určena rovností chemických potenciálů složky A v krystalické fázi a tavenině

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

Složení krystalů odpovídá při libovolné teplotě čisté složce A a chemický potenciál složky A v krystalech (hodnoty Gibbsovy funkce jednoho molu složky A) je závislý pouze na teplotě systému

$$\mu_T^{A s} = \bar{G}_T^{A s} = \bar{G}_{T_t^A}^{A s} - \bar{S}_{T_t^A}^{A s} (T - T_t^A)$$

Pokud obsahuje tavenina dvě nebo více složek (jedná se o roztok složek – například anortitu a diopsidu), pak závisí chemický potenciál složek v tavenině při určitém tlaku nejen na teplotě, ale také na složení taveniny

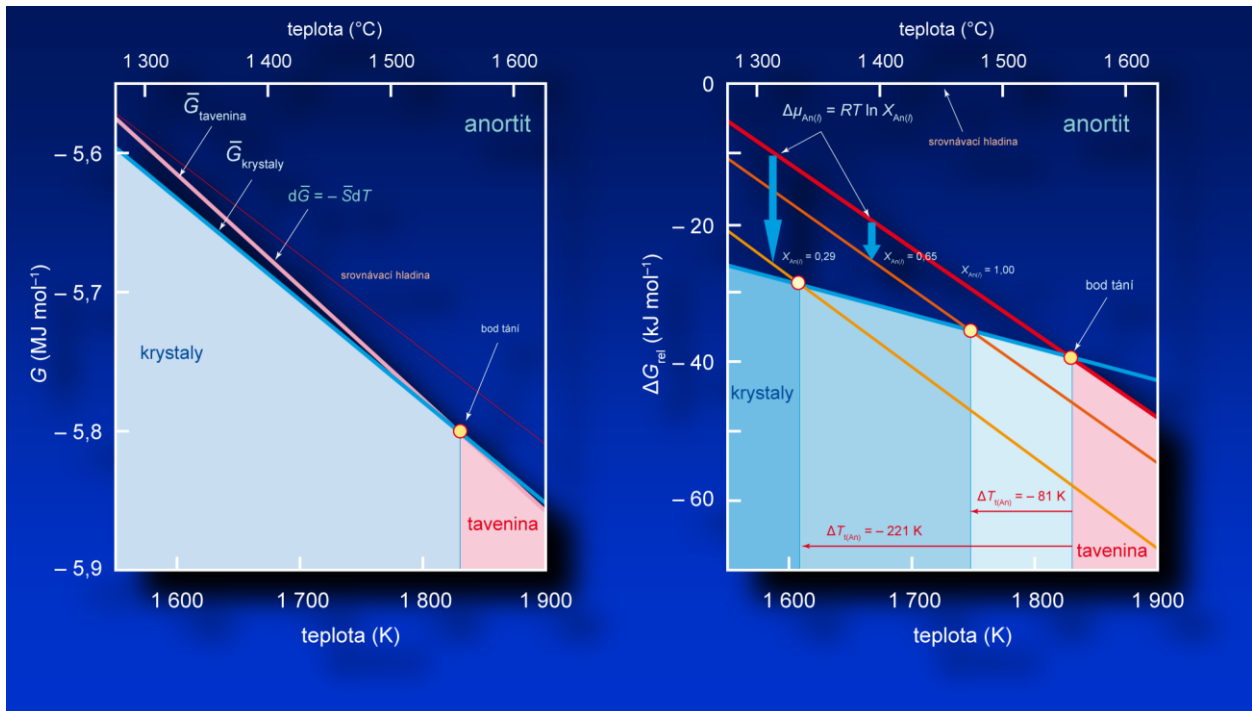
$$\mu_T^{A l} = \bar{G}_T^{A l} = \bar{G}_{T_t^A}^{A l} - \bar{S}_{T_t^A}^{A l} (T - T_t^A) + RT \ln X^{A l}$$

Pro rovnováhu taveniny s krystaly jedné složky (čistá složka, její chemický potenciál je přímo roven chemickému potenciálu čisté složky) pak musí platit

$$\mu_{A(s)}^o - S_{A(s)}^o (T - T^o) = \mu_{A(l)}^o - S_{A(l)}^o (T - T^o) + RT \ln X_{A(l)}$$

a při určité teplotě

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

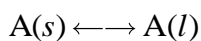


V systému s jednou složkou je bod tání dán průsečíkem linií závislosti hodnoty chemického potenciálu složky A v podobě krystalů a taveniny na teplotě. Pokud je v tavenině přítomna ještě další složka, pak je koncentrace původní složky A v tavenině nižší než jedna ($X_A < 1$) a hodnota chemického potenciálu složky A v tavenině se změní o hodnotu

$$RT \ln X_{A(l)}$$

Přirozený logaritmus má pro argument nižší než 1 zápornou hodnotu a ředěním složky A v tavenině další složkou dojde k poklesu jejího chemického potenciálu. Důsledkem pak je snížení bodu tání složky A (stejných hodnot chemického potenciálu složky A v podobě krystalů a v tavenině je dosaženo při nižší teplotě). Bod tání složky A pak bude záviset na její koncentraci v tavenině.

Pro reakci



je rovnovážná konstanta rovna

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

(molární zlomek složky A v krystalech je roven 1, jedná se o krystaly čisté složky). Pro rovnovážnou konstantu platí vztah

$$\ln K_T = -\frac{\Delta G_r^T}{RT}$$

Protože výraz obsahuje na pravé straně také teplotu, je zřejmé, že rovnovážná konstanta závisí na teplotě. Pokud má být mezi čistými krystaly složky A a taveninou, která obsahuje ještě další složky, zachována rovnováha, pak se se změnou teploty musí složení taveniny měnit. Závislost rovnovážné konstanty na teplotě je možné vyjádřit v podobě

$$\frac{d \ln K_T^A}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{-\Delta G_r^A}{RT} \right)$$

Podle Gibbsovy-Helmholtzovy rovnice platí

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

Dosazením dostáváme

$$\frac{d \ln K_T^A}{dT} = \frac{\Delta H_r^A}{RT^2}$$

Rozdíl entalpií ΔH čistých složek v tavenině a krystalech je roven entalpii tání (skupenskému teplu tání). Další úpravou a integrací dostáváme pro závislost rovnovážné konstanty na teplotě

$$d \ln K_T^A = \frac{\Delta H_{T_i^A}^A}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\int_{K_{T_i^A}^A}^{K_T^A} d \ln K_T^A = \frac{\Delta H_{T_i^A}^A}{R} \int_{T_i^A}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\left[\ln K_T^A \right]_{K_{T_i^A}^A}^{K_T^A} = -\frac{\Delta H_{T_i^A}^A}{R} \left[\frac{1}{T} \right]_{T_i^A}^T$$

$$\ln K_T^A - \ln K_{T_i^A}^A = -\frac{\Delta H_{T_i^A}^A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^A} \right)$$

$$\ln \frac{K_T^A}{K_{T_i^A}^A} = -\frac{\Delta H_{T_i^A}^A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^A} \right)$$

$$\frac{K_T^A}{K_{T_i^A}^A} = e^{-\frac{\Delta H_{T_i^A}^A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^A} \right)}$$

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

Pokud dokážeme určit rovnováhu mezi taveninou a krystaly při nějaké určité teplotě, pak ji podle uvedeného vztahu snadno určíme i při libovolné jiné teplotě. Jednu teplotu, při které jsou krystaly složky A v rovnováze s taveninou, která obsahuje složku A známe. Je to teplota tání (bod tání). Při bodu tání jsou krystaly složky A v rovnováze s čistou taveninou složky A (její molární zlomek v tavenině je roven 1). Při bodu tání pak pro rovnovážnou konstantu platí $K_T = X_{A l} = 1$

a dosazením dostáváme výraz pro hodnotu rovnovážné konstanty při libovolné jiné teplotě

$$K_T = e^{-\frac{\Delta H_A^t}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^t} \right)}$$

Pro složení taveniny při jiné teplotě pak platí

$$K_T = X_{A l} = e^{-\frac{\Delta H_A^t}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^t} \right)}$$

Tím dostáváme rovnici při křivku likvidu – složení taveniny v rovnováze s krystaly při určité teplotě. Z uvedeného výrazu snadno odvodíme také rovnici, která naopak určuje teplotu rovnováhy pro určité složení taveniny

$$T = \frac{\Delta H_A^t T_A^t}{\Delta H_A^t - R T_A^t \ln X_{A l}}$$

Totéž platí i pro druhou složku.

V konkrétním případě anortitu a diopsidu pak pro křivky jejich likvidu můžeme psát

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

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

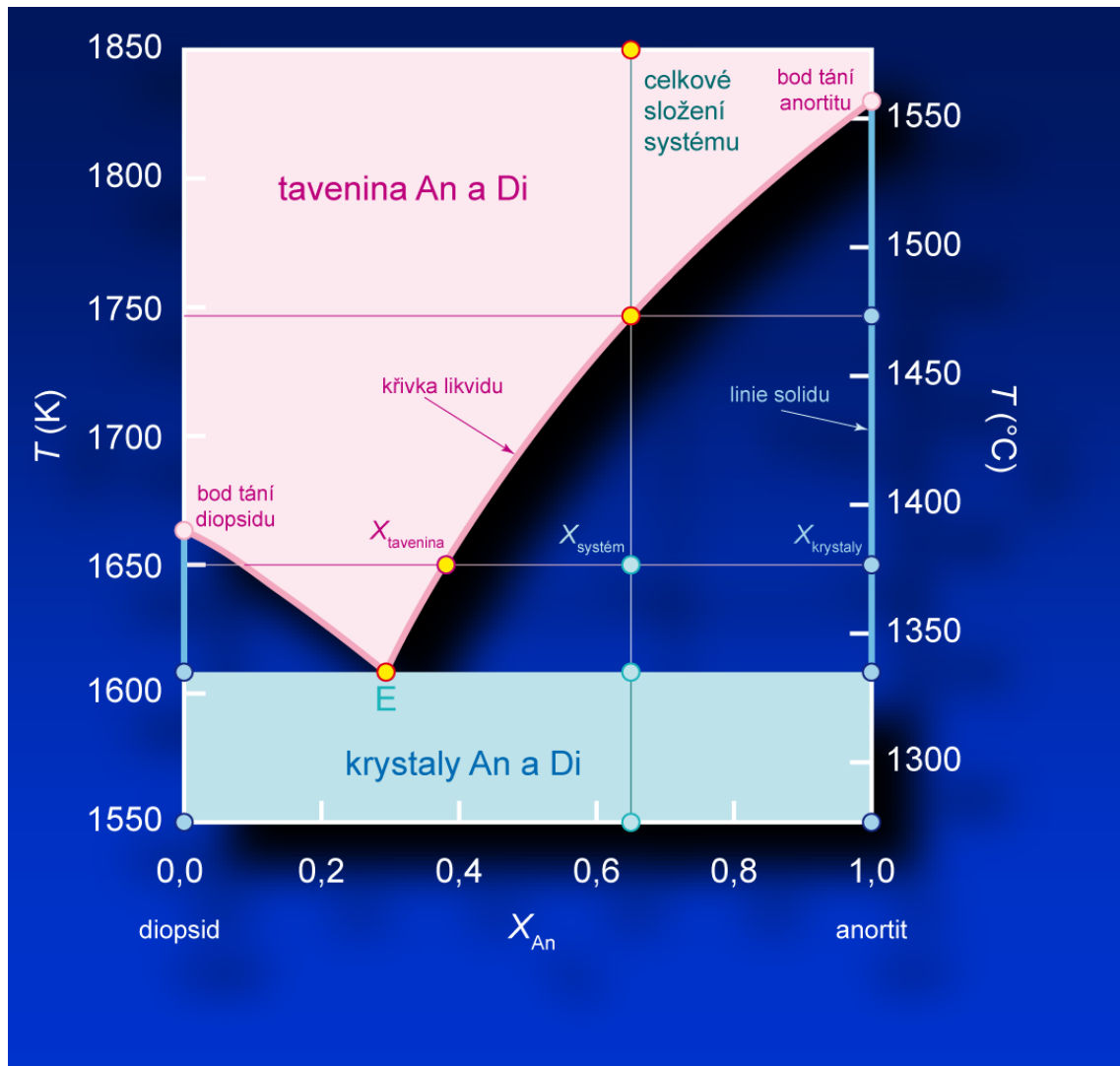
Obě křivky se protínají v eutektiku, kdy je tavenina určitého složení v rovnováze s krystaly obou složek. Pro molární zlomek obou složek v tavenině platí

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

Dosazením

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

Tuto rovnici nedokážeme upravit tak, abychom mohli rovnou vypočítat teplotu, ale můžeme ji řešit metodou „pokusů a omylů“ tak, že dosazujeme různé hodnoty teploty a hledáme hodnotu, pro kterou se levá strana rovná pravé, nebo s výhodou použijeme Řešitele v tabulkovém kalkulátoru MS Excel.



Vynesáním křivek likvidu do diagramu $X-T$ dostáváme fázový diagram. Z něj můžeme vyčíst nejen složení taveniny, která je v rovnováze s krystaly určité složky při dané teplotě, ale také zastoupení krystalů a taveniny v systému. Úsečka mezi složením taveniny, která je v rovnováze s krystaly čisté složky při dané teplotě, a čistou složkou představuje celý systém. Zastoupení taveniny v systému je pak rovno podílu úsečky, která spojuje složení celého systému a složení čistých krystalů složky, a úsečky představující celý systém. Zastoupení krystalů je rovno podílu úsečky, která spojuje složení celého systému a složení taveniny, a úsečky představující celý systém

$$M_{krystaly} = \frac{S}{C}$$

$$M_{\text{tavenina}} = \frac{L}{C}$$

Platnost je možné snadno ověřit vyčíslením celkové bilance systému – celkové množství složky v systému musí být rovno součtu jejího zastoupení v krystalech a tavenině

$$X_{\text{An}}^{\text{syst}} = M_{\text{tavenina}} X_{\text{An}}^{\text{l}} + M_{\text{krystaly}} X_{\text{An}}^{\text{s}}$$

