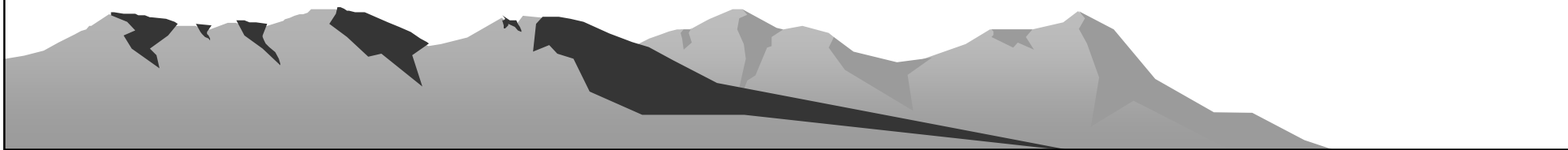


# Procesy



# Procesy v chemicky nereaktivních soustavách

Fáze × skupenství

Fáze: relativně homogenní fyzikální a chemické vlastnosti; oddělená od jiných fází ostrým rozhraním (mechanicky separovatelná)

Skupenství: plynné, kapalné, pevné

Složka: skutečná nebo fiktivní látka, pomocí které popisujeme složení fází

## Fázové přeměny čistých látek (jednosložkové soustavy)

Tání

Var

Sublimace

přeměna grafitu na diamant

aragonitu na kalcit

Polymorfnní přeměny

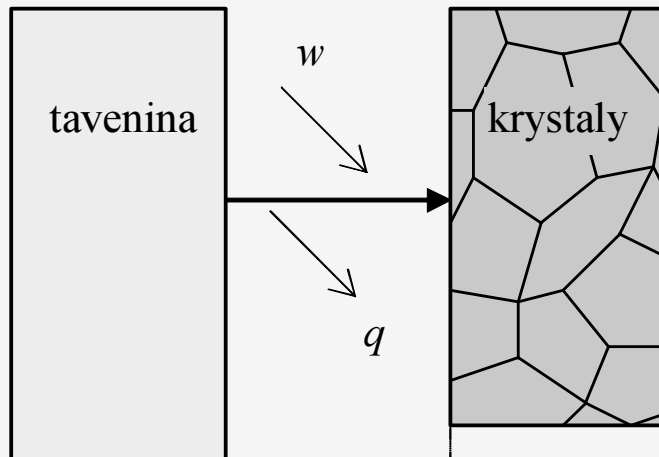


# Stabilita


- **za daných podmínek dosahuje systém maximální entropie tedy minimální hodnoty Gibbsovy funkce**
- **za rovnováhy jsou hodnoty molárních Gibbsových funkcí tedy chemických potenciálů všech složek v systému stejné bez ohledu na to, v jakých se vyskytují fázích**



# Stabilita



$$\begin{aligned}
 U_{celk} &= U_{tav} + U_{ok,t} & U_{celk} &= U_{kryst} + U_{ok,k} \\
 U_{kryst} &= U_{tav} - q + w \\
 U_{ok,k} &= U_{ok,t} + q - w \\
 S_{celk} &= S_{tav} + S_{ok,t} & S_{celk} &= S_{kryst} + S_{ok,k} \\
 S_{ok,k} &= S_{ok,t} + q/T = & & \\
 &= S_{ok,t} + \Delta H/T
 \end{aligned}$$

  
 entropie látky klesá  
 entropie okolí roste

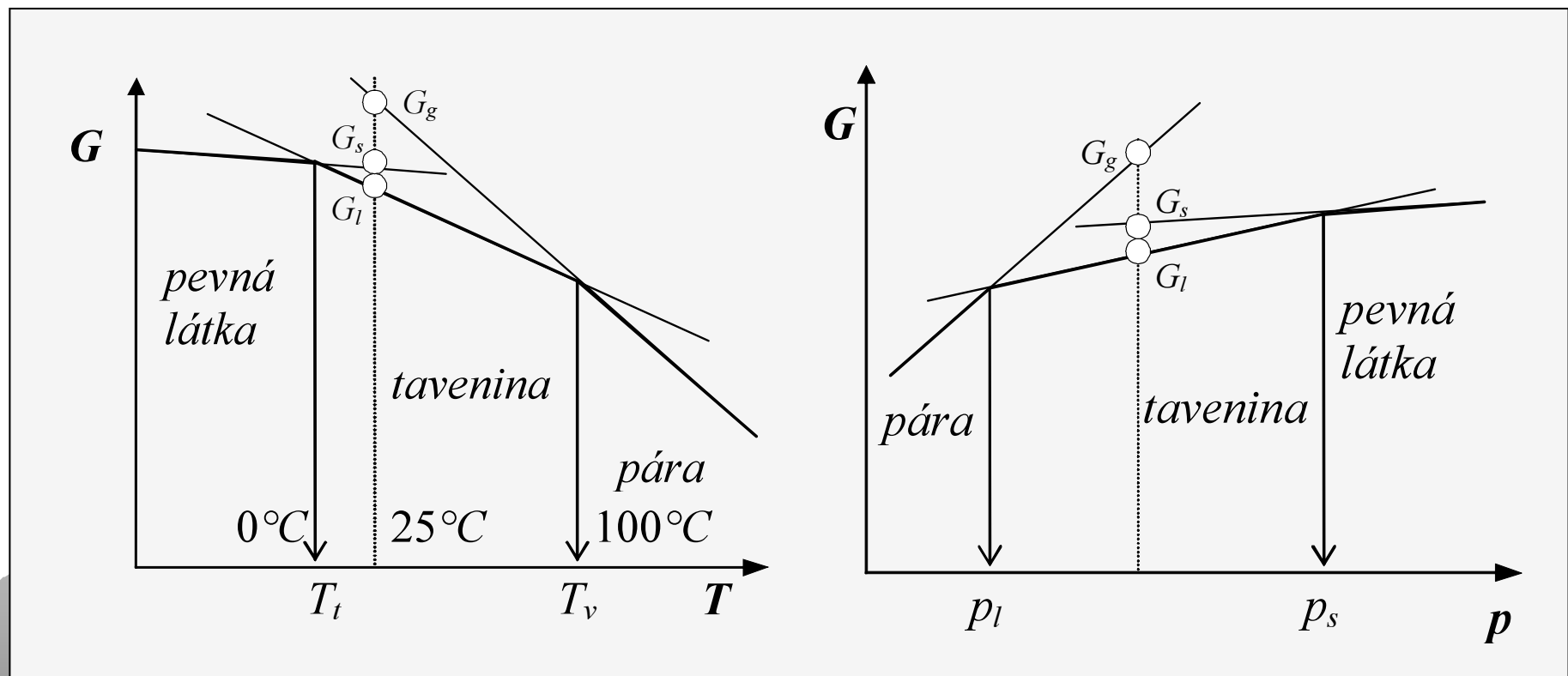
Za daných podmínek teploty a tlaku bude stabilnější vždy stav systému s vyšší entropií. Protože jsou krystaly vždy uspořádanější fází, než taveniny, mohlo by se na první pohled zdát, že z termodynamického hlediska by měla být stabilnější tavenina, která má vyšší entropii. Jak vidíme ze schématu, je krystalizace 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 vnitřní energie zůstává za libovolného stavu konstantní.

# Stabilita

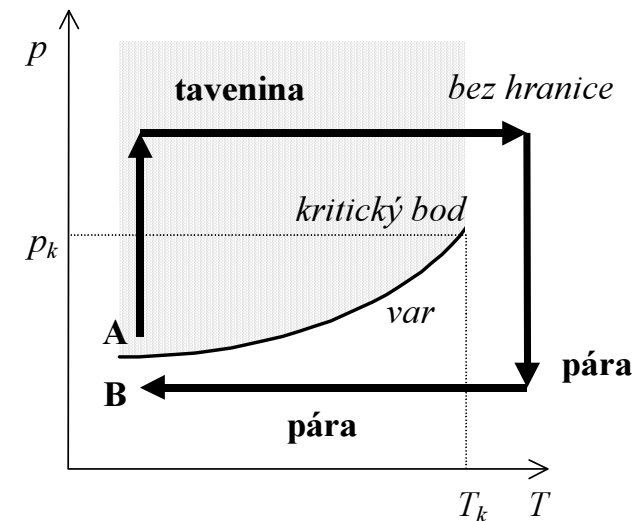
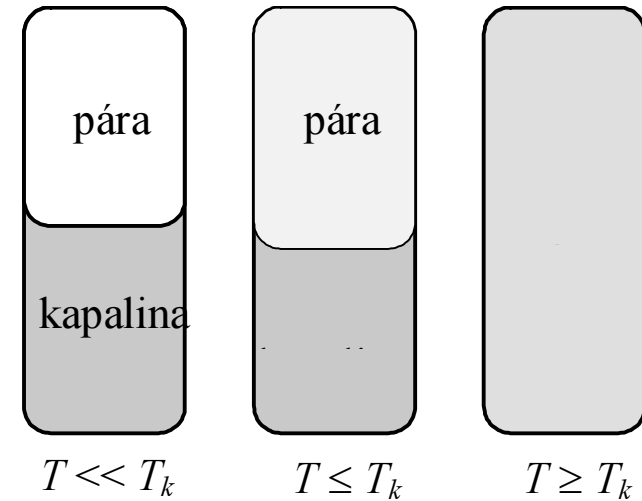
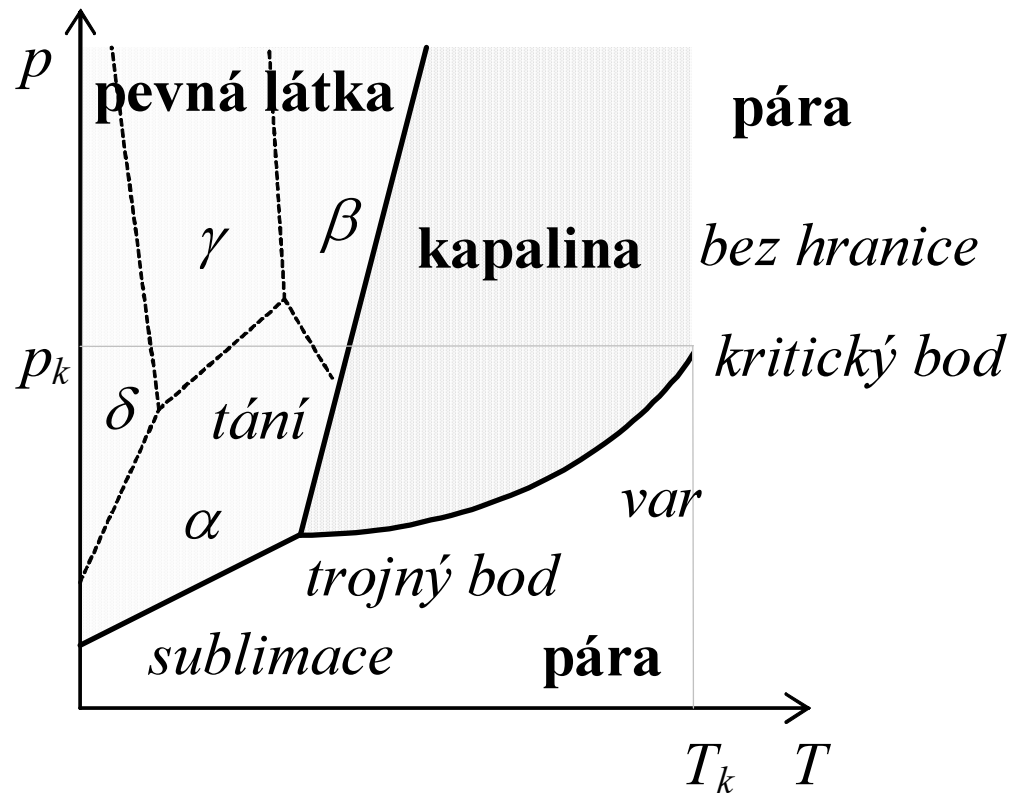
Může se měnit:

$T$  a  $p$

$$dG = -SdT + Vdp$$



# Fázový diagram



# Rovnováha

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  $+\mu_{i,2} dn_i$ . 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 označujeme jako **rovnováhu**. To platí jak pro přechody mezi různými body v jedné fázi, tak i mezi fázemi.

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



# Fázové hranice

$$\mu_{\alpha}(T_1, p_1) = \mu_{\beta}(T_1, p_1)$$

$$\bar{G}_{\alpha}(T_1, p_1) = \bar{G}_{\beta}(T_1, p_1)$$

$$d\bar{G}_{\alpha} = -\bar{S}_{\alpha}dT + \bar{V}_{\alpha}dp$$

$$d\bar{G}_{\beta} = -\bar{S}_{\beta}dT + \bar{V}_{\beta}dp$$

$$\bar{G}_{\alpha}(T_2, p_2) = \bar{G}_{\beta}(T_2, p_2)$$

$$G_{\alpha}(T_2, p_2) \quad \bigcirc \quad G_{\beta}(T_2, p_2)$$

$$\bar{G}_{\alpha}(T_1, p_1) + d\bar{G}_{\alpha} = \bar{G}_{\beta}(T_1, p_1) + d\bar{G}_{\beta}$$

$$dG_{\alpha} \quad dG_{\beta}$$

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

$$G_{\alpha}(T_1, p_1) \quad \bigcirc \quad G_{\beta}(T_1, p_1)$$

$$-\bar{S}_{\alpha}dT + \bar{V}_{\alpha}dp = -\bar{S}_{\beta}dT + \bar{V}_{\beta}dp$$

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



# Fázové hranice

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

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

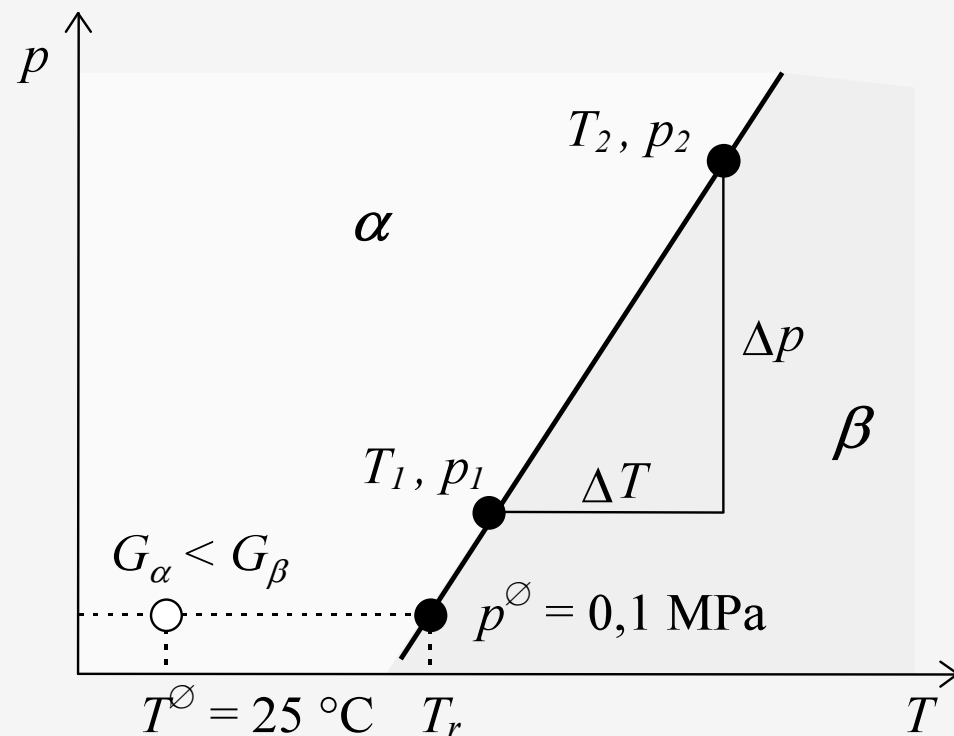
$$T_r = \frac{\bar{H}_\beta - \bar{H}_\alpha}{\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha} = \frac{\Delta\bar{H}}{\Delta\bar{S}}$$

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

$$\int_{p_1}^{p_2} dp = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} \int_{T_1}^{T_2} dT$$

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

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



# Fázové hranice

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

**Clapeyronova rovnice**

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

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

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

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

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



# Fázové hranice

Pro změnu mezi (g) a (l) nebo (s)

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

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

**Clausius-Clapeyronova rovnice**

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

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

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

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

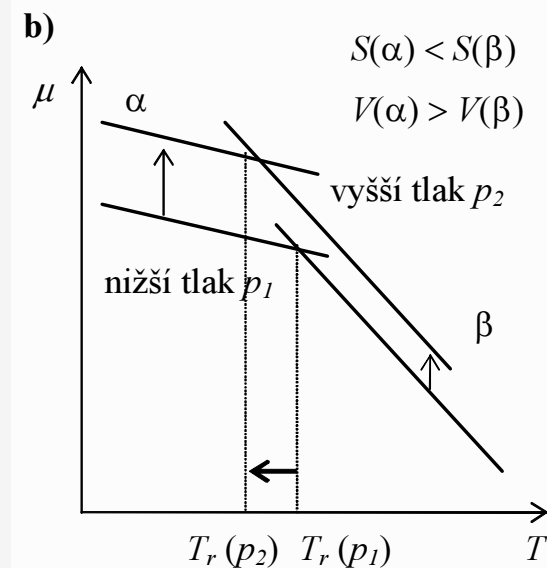
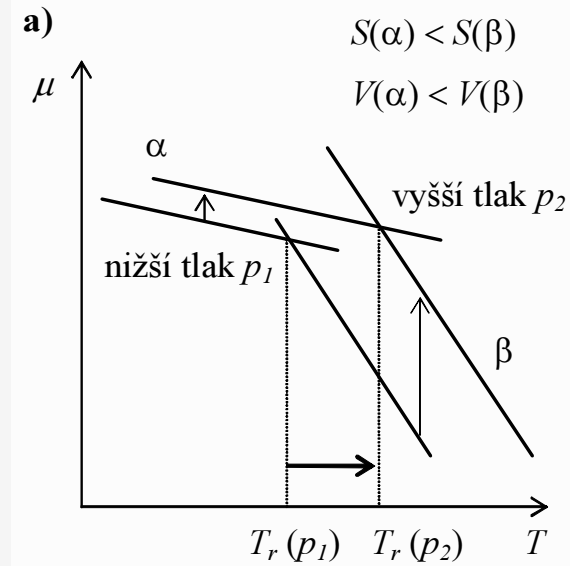
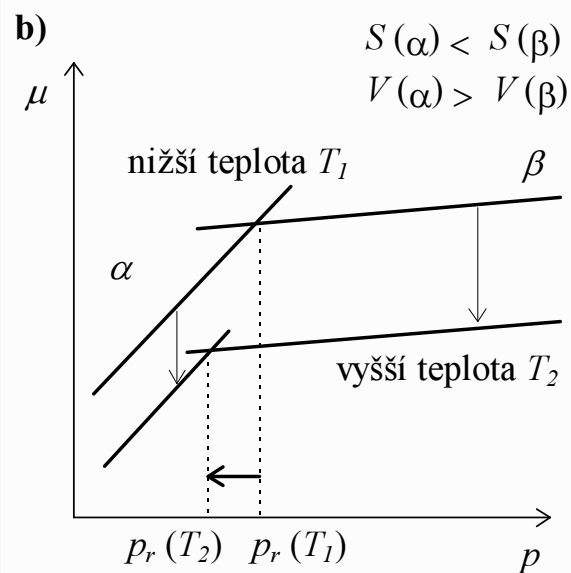
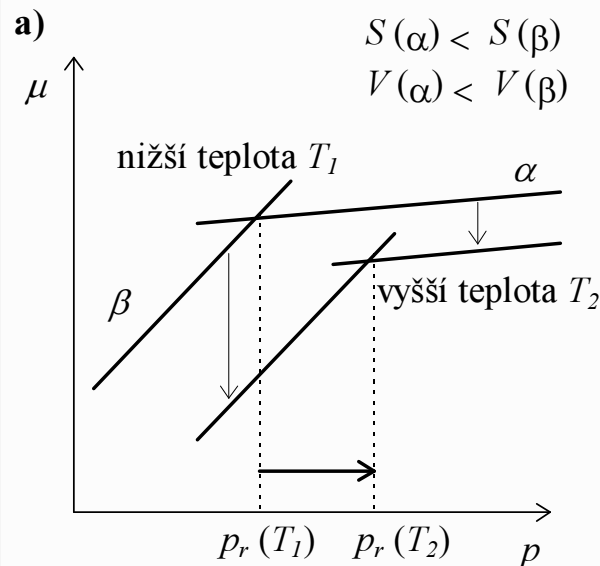
$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta \bar{H}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

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

# $T$ a $p$ závislost fázové stability

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

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



# Jednotlivé případy

**Tání**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\overline{\Delta H}_{t\ddot{z}n'}}{T_{t\ddot{z}n'} \overline{\Delta V}_{t\ddot{z}n'}}$$

$$p_2 = p_1 + \frac{\overline{\Delta H}_{t\ddot{z}n'}}{\overline{\Delta V}_{t\ddot{z}n'}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$T_2 = T_1 e^{\frac{\overline{\Delta V}_{t\ddot{z}n'}}{\overline{\Delta H}_{t\ddot{z}n'}} (p_2 - p_1)}$$

**Var**

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\overline{\Delta H}_{\text{var}}}{T_{\text{var}} \overline{\Delta V}_{\text{var}}}$$

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

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

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

**Sublimace**

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

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

# Pevný stav

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

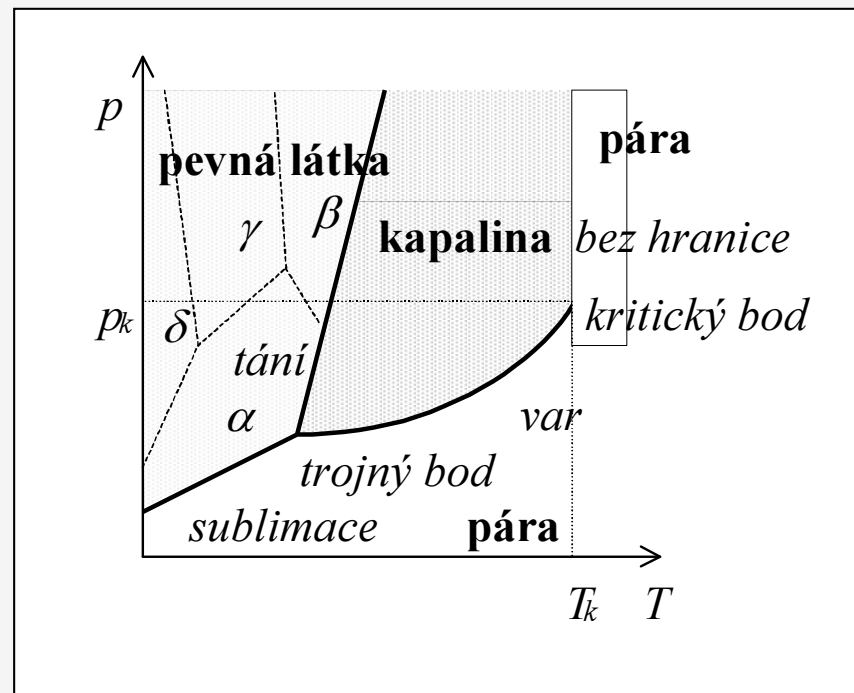
$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} (T_2 - T_1)$$

$$p = p^\ominus + \frac{\Delta\bar{S}_{B-A}}{\Delta\bar{V}_{B-A}} (T - T_{r,B-A,p^\ominus})$$

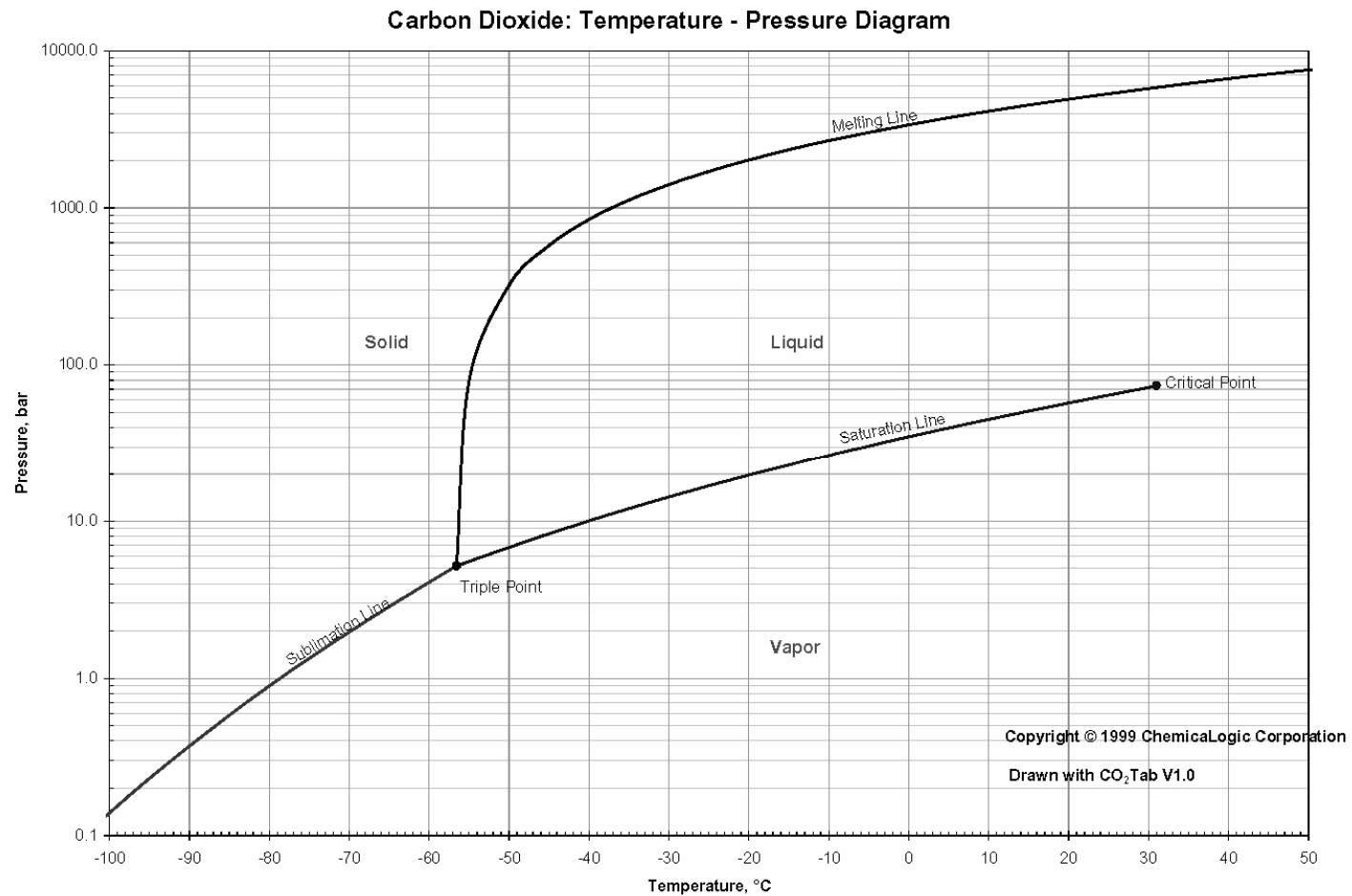
$$p = p^\ominus + \frac{\Delta\bar{S}_{C-B}}{\Delta\bar{V}_{C-B}} (T - T_{r,C-B,p^\ominus})$$

$$p^\ominus + \frac{\Delta\bar{S}_{B-A}}{\Delta\bar{V}_{B-A}} (T_t - T_{r,C-B,p^\ominus}) = p^\ominus + \frac{\Delta\bar{S}_{C-B}}{\Delta\bar{V}_{C-B}} (T_t - T_{r,C-B,p^\ominus})$$

$$T_t = \frac{\frac{\Delta\bar{S}_{B-A}}{\Delta\bar{V}_{B-A}} T_{r,B-A,p^\ominus} - \frac{\Delta\bar{S}_{C-B}}{\Delta\bar{V}_{C-B}} T_{r,C-B,p^\ominus}}{\frac{\Delta\bar{S}_{B-A}}{\Delta\bar{V}_{B-A}} - \frac{\Delta\bar{S}_{C-B}}{\Delta\bar{V}_{C-B}}}$$

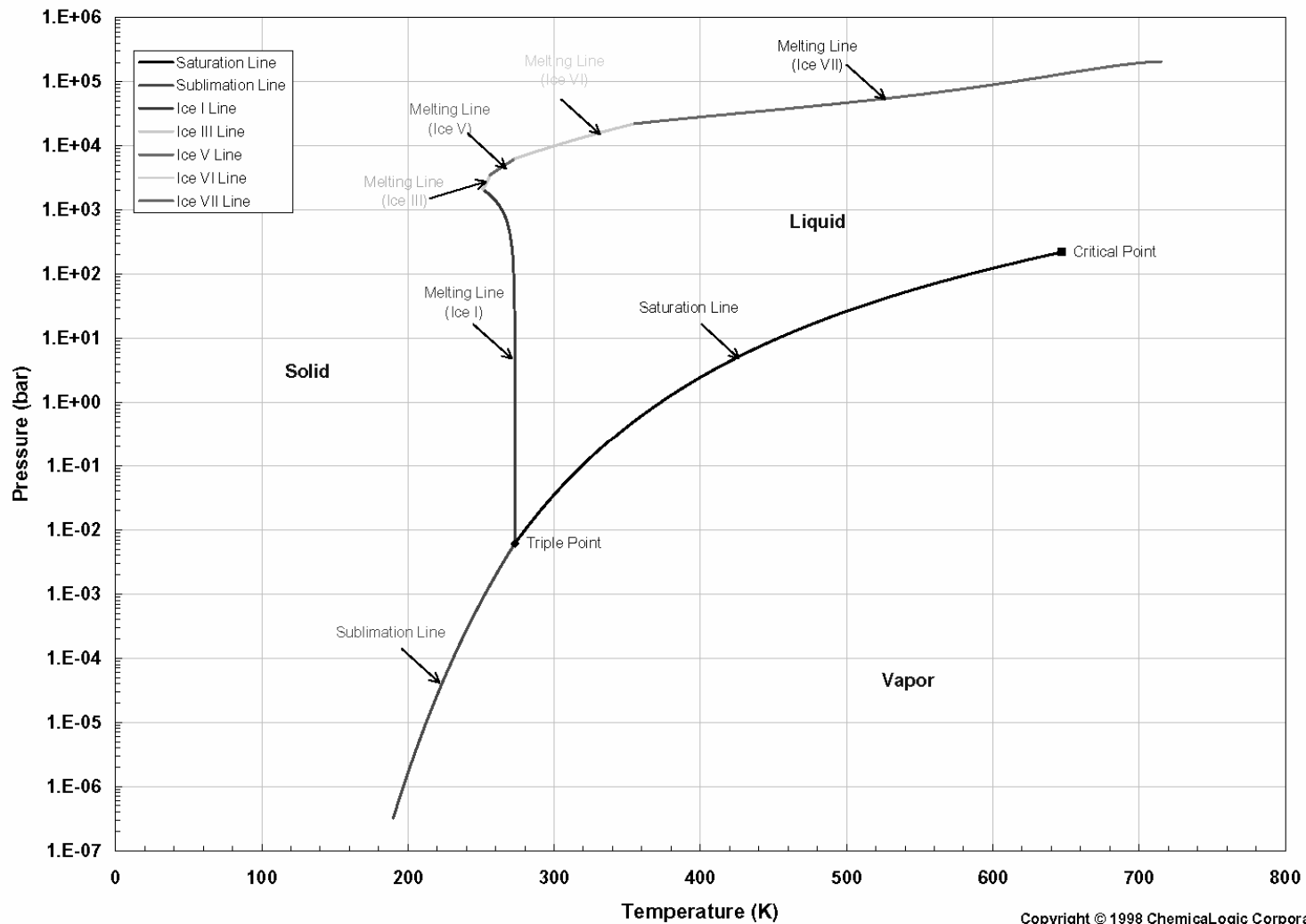


# Oxid uličitý



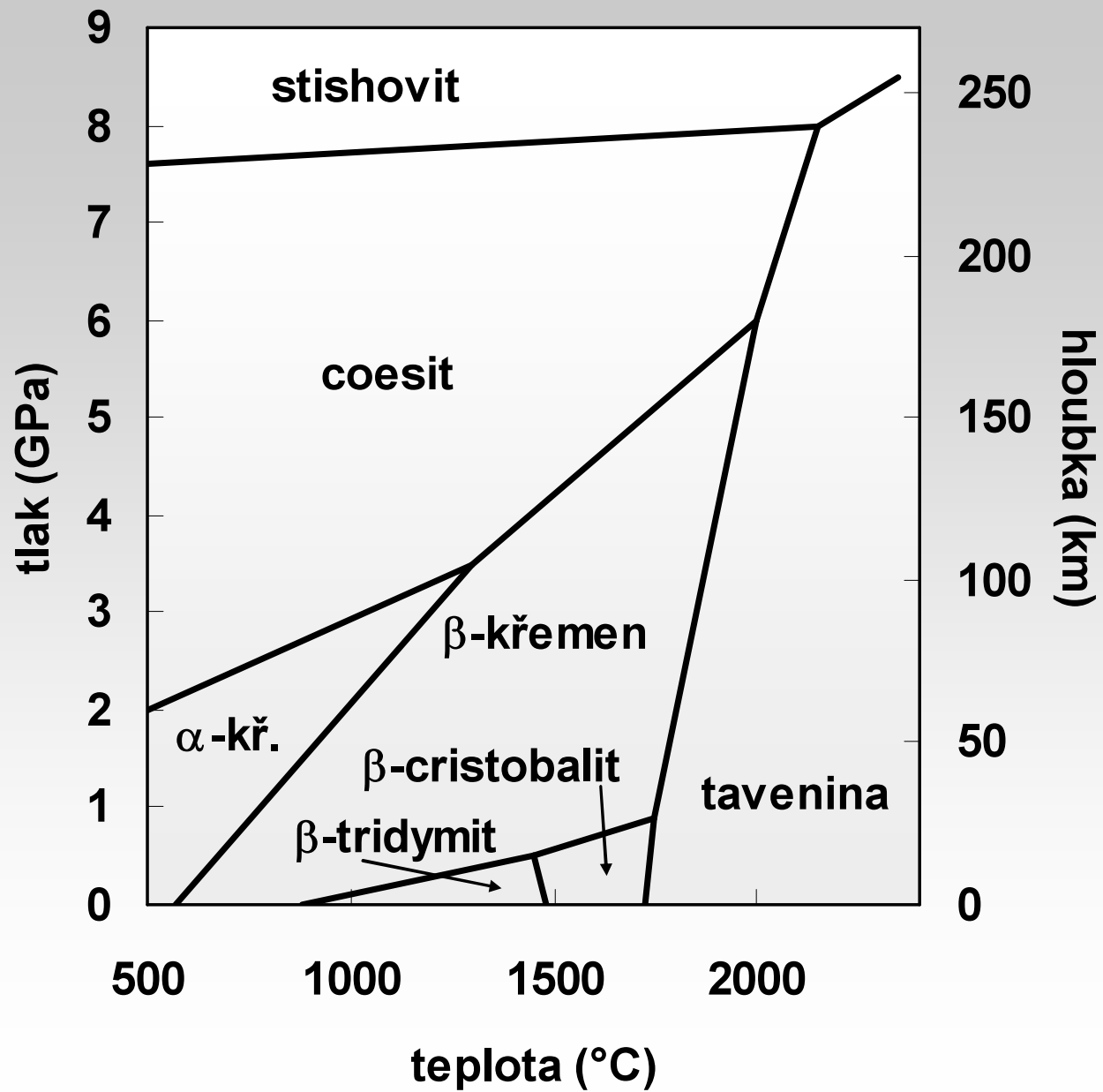
# Voda

Phase Diagram: Water - Ice - Steam

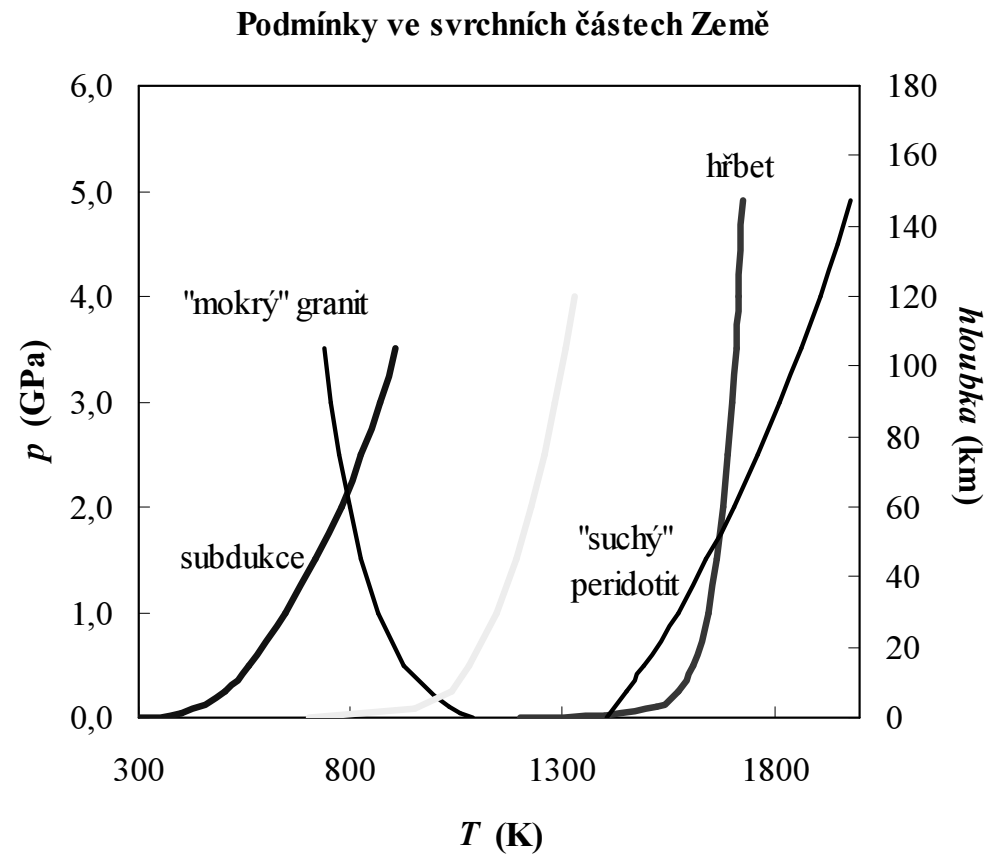
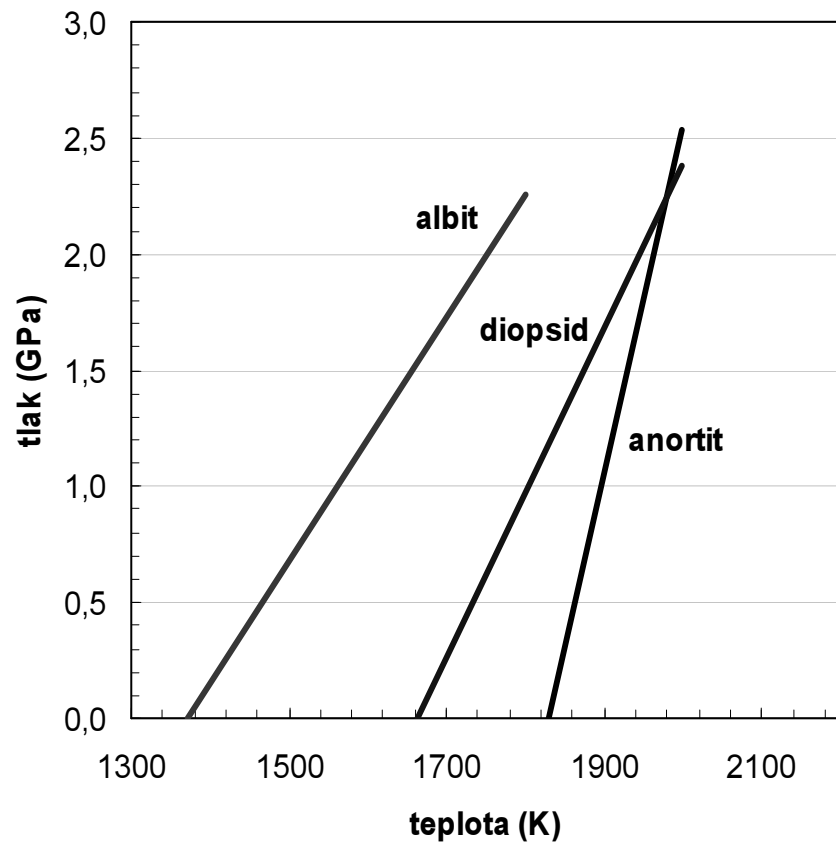




# Oxid křemičitý



# Kůra

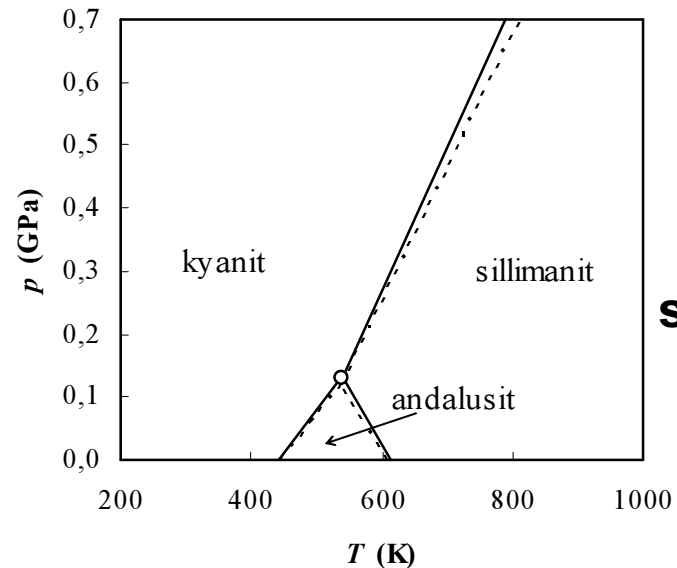
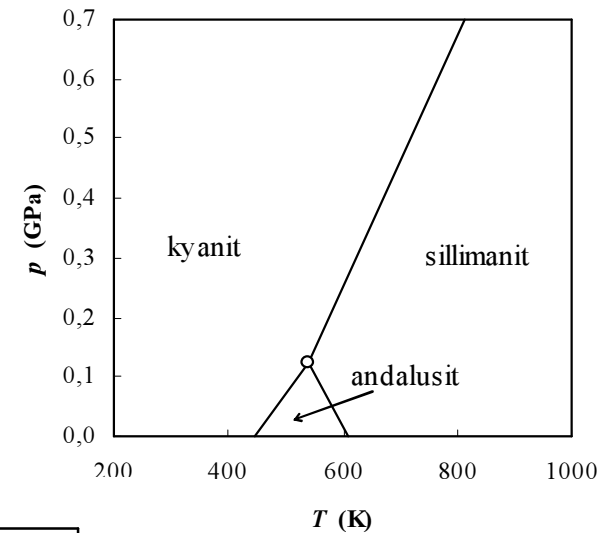
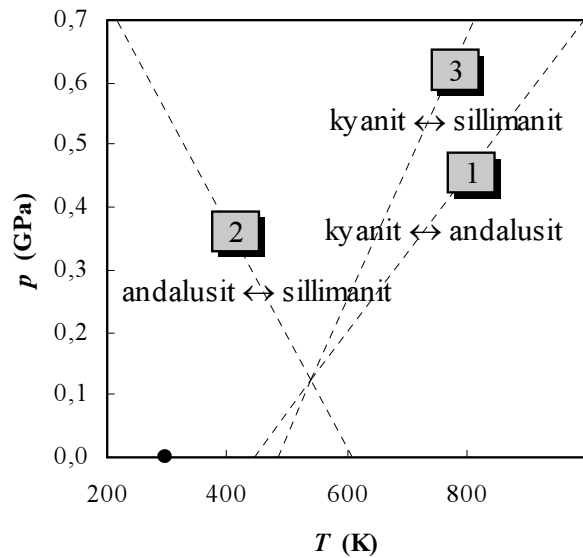


# Kyanit-andalusit-sillimanit

	S	H	G	V	cp
	kJ/mol K	kJ/mol	kJ/mol	cm <sup>3</sup>	kJ/mol K
kyanit	83,76	-2 591 730	-2 441 276	44,08	121,7
andalusit	93,22	-2 587 525	-2 439 892	51,53	122,7
sillimanit	96,11	-2 585 760	-2 438 988	49,90	122,6



# Konstrukce fázového diagramu



**s tepelnými kapacitami**

# Konstrukce fázového diagramu

	Tr	Tr	dp/dT
	K	°C	Pa/K
ky-and	444	171	1271505
and-sil	610	337	-1773006
ky-sil	483	210	2125645

