

Základné pojmy

Sústava – je časť hmoty, ktorá je termodynamicky skúmaná. Skladá sa z fáz a zložiek. Sústavy vieme rozdeliť voľným okom.

Termodynamika – je náuka o vzájomných premenách rozličných foriem energie, ak v sústavách prebiehajú rozmanité procesy.

Fáza – je geometricky ohraničená makroskopická časť sústavy s rovnakými fyzikálne chemickými vlastnosťami.

Delenie sústav podľa počtu fáz:

- a) Ak sústava obsahuje jednu fázu, hovoríme o *homogénnej* sústave, napr. určité objemové množstvo vzduchu, kocka ľadu ...
- b) Ak sústava je zložená z niekoľkých fáz, nazýva sa *heterogénna*. V takejto sústave sa fyzikálne chemické vlastnosti menia náhle, skokom na fázovom rozhraní. Príkladom je voda s ľadovou triesťou.

Zložka – je nezávislé chemické individuum sústavy, môže to byť prvok alebo zlúčenina, pomocou ktorého možno jednoznačne vyjadriť zloženie každej fázy sústavy.

Počet zložiek, ktoré je potrebné definovať je rovný počtu nezávislých chemických individuí, zmenšený o počet samostatných chemických reakcií, ktoré môžu nastať medzi jednotlivými zložkami sústavy.

Rozdelenie zložiek podľa počtu zložiek:

- a) Jednozložkové
- b) Dvojzložkové (binárne)
- c) Trojzložkové (ternárne)
- d) Viaczložkové

Pri zapisovaní priebehu chemických reakcií budeme používať takéto označenie skupenstva a navzájom medzi sebou reagujúcimi látkami (reaktanty) a látok z nich vzniknutých (produktov):

- a) Pevné skupenstvo – solidus „s“
- b) Kvapalné skupenstvo – liquidus „l“
- c) Plynné skupenstvo – gaseus „g“

Sústava je dokonale popísaná intenzívnymi stavovými veličinami:

- teplotou, tlakom a koncentráciou zložiek

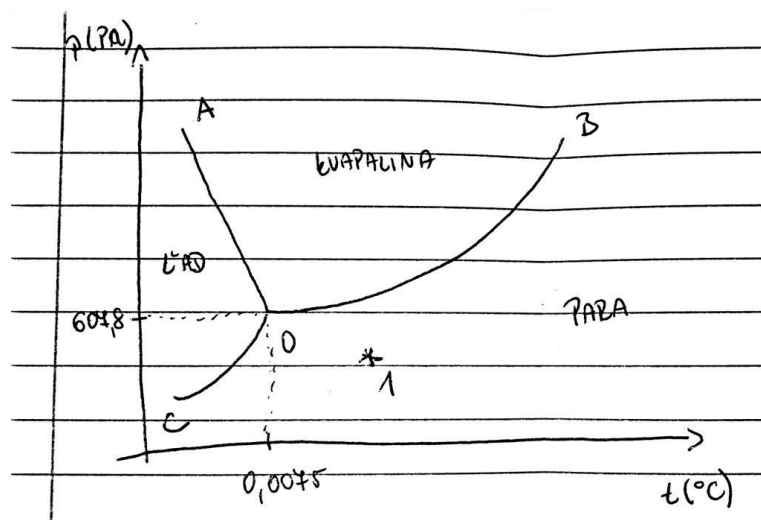
Počet stupňov voľnosti (v) – je počet intenzívnych stavových veličín, ktoré možno nezávisle meniť bez porušenia termodynamickej rovnováhy v sústave.

Gibbsové fázové pravidlo – vyjadruje vzťah medzi počtom stupňov voľnosti, počtom zložiek, počtom fáz, počtom chemických reakcií a počtom intenzívnych stavových veličín v rovnováhe.

$$v = z - f - r + n$$

V zjednodušenom tvare sa uvádza $v = z - f + 2$ (2 – počet intenzívnych stavových veličín).

Príklad: Fázový diagram pre vodu



- V bode 1 je homogénna sústava (plynné skupenstvo) s počtom stupňov voľnosti 2.

$$v = 1 - 1 + 2 = 2$$
- Pri prechode z bodu 1 na krivku C0 alebo 0B nastáva tvorba novej fázy (ľad, resp. kvapalina), počet stupňov voľnosti sa zmenší na jeden.

$$v = 1 - 2 + 2 = 1$$
- Bod 0 sa nazýva trojný bod vody, kde existujú všetky tri fázy súčasne, ale nemožno meniť žiadnu stavovú veličinu bez porušenia termodynamickej rovnováhy v sústave.

$$v = 1 - 3 + 2 = 0$$

Príklad: Aký je maximálny počet fáz, ktoré môžu rovnovážne koexistovať:

- a) v jednozložkovej sústave,
- b) v binárnej sústave,
- c) v ternárnej sústave?

Použijeme upravený Gibbsov zákon fáz:

$$f = z - v + 2$$

1. jednozložková sústava: $f = 1 - 0 + 2 = 3$
2. dvojjložková sústava: $f = 2 - 0 + 2 = 4$
3. trojjložková sústava: $f = 3 - 0 + 2 = 5$

Príklad: Určte počet stupňov voľnosti:

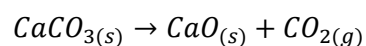
- a) pri topení čistého kovu,
- b) pri prechode kovu z modifikácie α na modifikáciu β .

Použijeme Gibbsov zákon fáz:

$$v = z - f + 2$$

1. $v = 1 - 2 + 2 = 1$ (jednozložková sústava s dvoma fázami tuhá a kvapalná)
2. $v = 1 - 2 + 2 = 1$ (jednozložková sústava s dvoma fázami α a β)

Príklad: Určte počet stupňov voľnosti pri termickom rozklade vápenca.



Použijeme Gibbsov zákon fáz:

$$v = z - r - f + 2 = 3 - 1 - 3 + 2 = 1$$

(počet zložiek: $\text{CaCO}_3 + \text{CaO} + \text{CO}_2 = 3$, počet reakcií: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 = 1$, počet fáz: $\text{CaCO}_3 + \text{CaO} + \text{CO}_2 = 3$, počet stavových veličín: $p + T = 2$)

Príklad: Určte počet stupňov voľnosti v sústave Fe-C-O, v ktorej sú v rovnováhe tieto chemické individuá:

1. $\text{CO}_{(g)}, \text{CO}_{2(g)}, \text{FeO}_{(s)}, \text{Fe}_{(s)}, \text{C}_{(s)}$
2. $\text{CO}_{(g)}, \text{CO}_{2(g)}, \text{FeO}_{(s)}, \text{Fe}_{(s)}$

Predpokladajte, že chemické individuá sú v tuhom stave navzájom nerozpustné a každé z nich je samostatnou tuhou fázou.

Použijeme Gibbsov zákon fáz:

$$v = z - r - f + 2$$

- $v = 3 + 0 - 4 + 2 = 1$ (počet zložiek: $\text{Fe} + \text{C} + \text{O} = 3$, počet reakcií: 0, počet fáz: $\text{FeO}_{(s)} + \text{Fe}_{(s)} + \text{C}_{(s)} + \text{gaseus}(\text{CO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}) = 4$, plyn po zmiešaní je všade rovnaký (homogénny), preto sa berie ako jedna fáza, počet stavových veličín: $p + T = 2$)
- $v = 3 - 0 - 3 + 2 = 2$ (počet zložiek: $\text{Fe} + \text{C} + \text{O} = 3$, počet reakcií: 0, počet fáz: $\text{FeO}_{(s)} + \text{Fe}_{(s)} + \text{gaseus}(\text{CO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}) = 3$, plyn po zmiešaní je všade rovnaký (homogénny), preto sa berie ako jedna fáza, počet stavových veličín $p + T = 2$)