FAZNO PRAVILO

Avtor: Gibbs $F = C - P + 2$

C = št. komponent, P = št. faz, ki so prisotne, F = št. prostostnih stopenj (najmanjše št. neodvisnih spremenljivk – T, p, conc. – ki opišejo sistem)

faza – homogena, z mejno površino (ločena od ostalih)
voda, led – dvofazni enokomponentni sistem
št. komponent – najmanjše št. snovi (sestavin), ki opišejo sestavo vsake faze sistema v ravnotežju
$CaCO_3 = CaO + CO_2$, trofazni sistem, 2 komponenti
Led, voda , para – trofazni sistem, 1 komponenta

Uporabnost faznega pravila:
Število prostostnih stopenj je najmanjše število intenzivnih lastnosti (T, p, conc., ρ, viskoznost, refrakt. indeks...), ki morajo biti določene, da opišemo nek sistem popolnoma.

Intenzivne lastnosti – neodvisne od količine snovi

Ekstenzivne lastnosti – odvisne od količine snovi

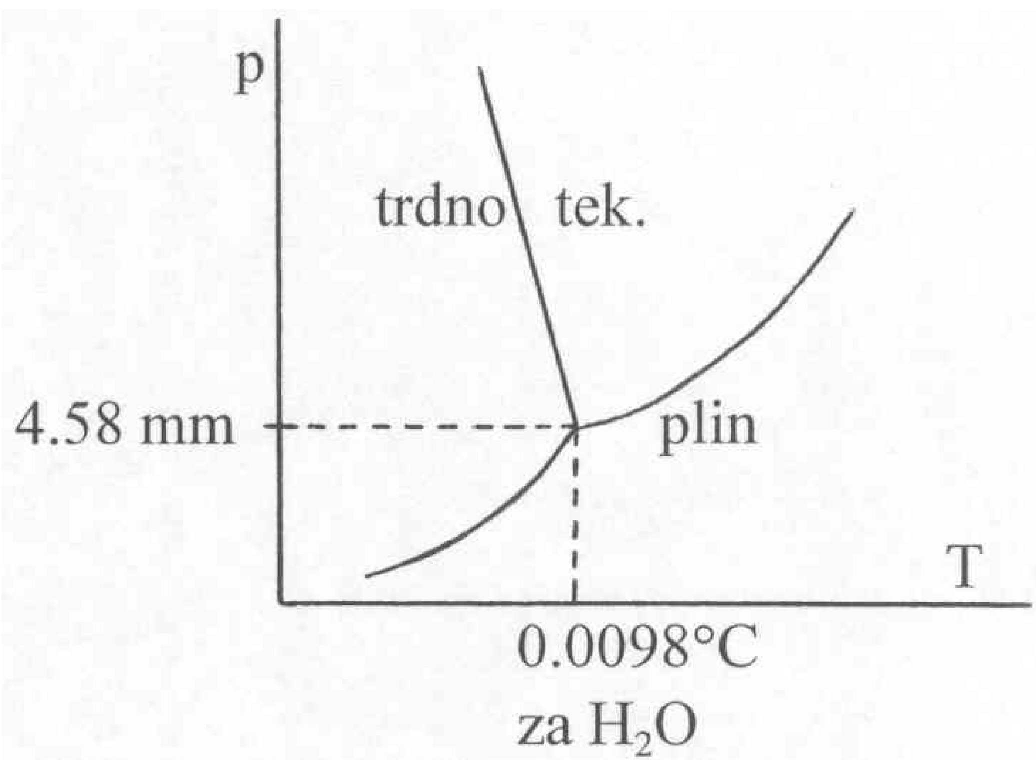
Npr.: določena masa plina (vodna para), znan V

pV = nRT → potrebno poznavanje še ene spremenljivke

F = 1 – 1 + 2 = 2 za plin

Voda: F = 1 – 2 + 2 = 1 (v ravnotežju s plinom)

poznamo T → p je s tem določen



voda, led, para:

F = 1 – 3 + 2 = 0

ni prostostnih stopenj

št. faz večje → ↓ št. F

Primer:

1) **liq. H_2O in liq. EtOH ter zmes par**

   $F = C – P + 2 = 2 – 2 + 2 = 2$

   (EtOH in H_2O se popolnoma mešata)

2) **liq. H_2O in liq. benzilni alkohol ter zmes par**

   $F = 2 – 3 + 2 = 1$

   (benzilni alkohol in voda se delno mešata → dve tekoči fazi in ena plinasta faza (para) – plini se mešajo v vseh razmerjih)

Za enokomponentne (in enofazne) sisteme: $F = 2$

FAZNO PRAVILO

Če je sistem bivarianten ($F = 2$); ima 2 prostostni stopnji → p in T lahko spreminjamo neodvisno, ena faza predstavlja površino na (tro)faznem diagramu – velja za enokomponentni sistem.

Splošni primer (izpeljava formule $F = C - P + 2$):

Kemijski potencial μ neke spojine je v ravnotežju enak v vsaki fazi (kjer se ta spojina nahaja).

2 fazi v ravnotežju: $\mu_\alpha(p,T) = \mu_\beta(p,T)$

Gre za eno enačbo, p je pogojen s T (T je posledica p).

Če so 3 faze v ravnotežju: A = B in B = C → A = C (primer trojne točke, $F = 0$)

V št. prostostnih stopenj se odraža št. enačb → več enačb – manjši F.

SISTEM: C komponent, P faz, intenzivne spremenljivke: p in T = 2

Sestavo vsake faze izrazimo z molsko frakcijo C – 1 komponent. Dovolj je, da definiramo C – 1 komponent, kajti: $x_1 + x_2 + \ldots + x_C = 1$ → vse molske frakcije so poznane, če so specificirane vse razen ene. Ker je prisotnih P faz → celokupno št. spremenljivk sestave faz podamo: $P(C - 1)$ → celotno število intenzivnih spremenljivk (v tej stopnji) je: $P(C - 1) + 2$

V ravnotežju velja:

$\mu_{j\alpha} = \mu_{j\beta} = \ldots$ za P faz

To pomeni, da zadostuje za vsako j komponento (P – 1) enačb. Ker je C komponent → C(P – 1) = celokupno št. enačb.

Vsaka enačba pa zmanjša našo svobodo, da spreminjamo eno od P(C – 1) + 2 intenzivnih spremenljivk (lastnosti). Torej:

F = P(C – 1) + 2 – C(P – 1) = C – P + 2

Pomen enačb (praktičen prikaz):

2 komponenti, A in B, sistem v ravnotežju: 2 fazi (l, v)

$$\mu_l^A = \mu_l^{0A} + RT\ln x_A$$

$$\mu_v^A = \mu_v^{0A} + RT\ln P_A$$

$$\mu_l^B = \mu_l^{0B} + RT\ln x_B$$ (oz. $1 - x_A$)

$$\mu_v^B = \mu_v^{0B} + RT\ln P_B$$ (oz. $P - P_A$)

$$\mu_l^A = \mu_v^A$$

$$\mu_l^{0A} + RT\ln x_A = \mu_v^{0A} + RT\ln P_A \qquad (1)$$

$$\mu_l^B = \mu_v^B$$

$$\mu_l^{0B} + RT\ln(1 - x_A) = \mu_v^{0B} + RT\ln(P - P_A) \qquad (2)$$

2 enačbi, 4 neznanke (x_A, P_A, P, T) → z dvema spremenljivkama rešimo enačbi → 2 prostostni stopnji

C(P – 1) enačb: 2(2 – 1) = 2

št. spremenljivk: P(C – 1) + 2 = 2(2 – 1) + 2 = 4

F = št. spremenljivk – št. enačb

oz. C – P + 2 = 2 – 2 + 2 = <u>2 = F</u>

Pri dvokomponentnem sistemu zaradi poenostavitve:

P = konst. → ena spremenljivka manj