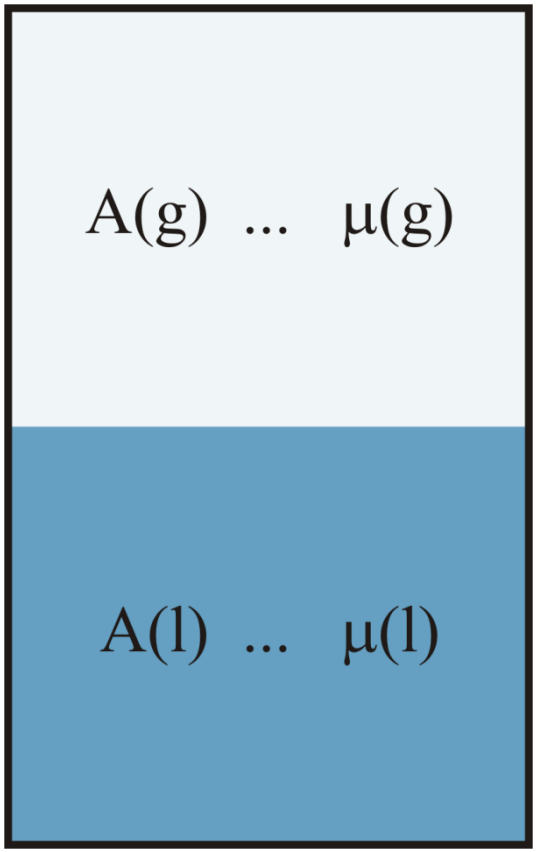
8. Fázová rovnováha

Podmínka fázové rovnováhy pro jednu složku ve dvou fázích



$$\mathrm{A(l)} \rightleftharpoons \mathrm{A(g)}$$

$$dG = \mu^{(\mathrm{l})} dn^{(\mathrm{l})} + \mu^{(\mathrm{g})} dn^{(\mathrm{g})}$$

$$dn^{(\mathrm{l})} = -dn^{(\mathrm{g})} = dn$$

$$dG = \left[\mu^{(\mathrm{l})} - \mu^{(\mathrm{g})} \right] dn \leq 0$$

$\mu^{(\mathrm{l})} < \mu^{(\mathrm{g})}$ ... $\mathrm{A(g)} \longrightarrow \mathrm{A(l)}$

$\mu^{(\mathrm{g})} < \mu^{(\mathrm{l})}$ ... $\mathrm{A(l)} \longrightarrow \mathrm{A(g)}$

ROVNOVÁHA $\mu^{(\mathrm{l})} = \mu^{(\mathrm{g})}$

- látka samovolně přechází do fáze s nižším μ:

$$\mu^{(a)} < \mu^{(\beta)} \Rightarrow \mathrm{A}(\beta) \rightarrow \mathrm{A}(a)$$

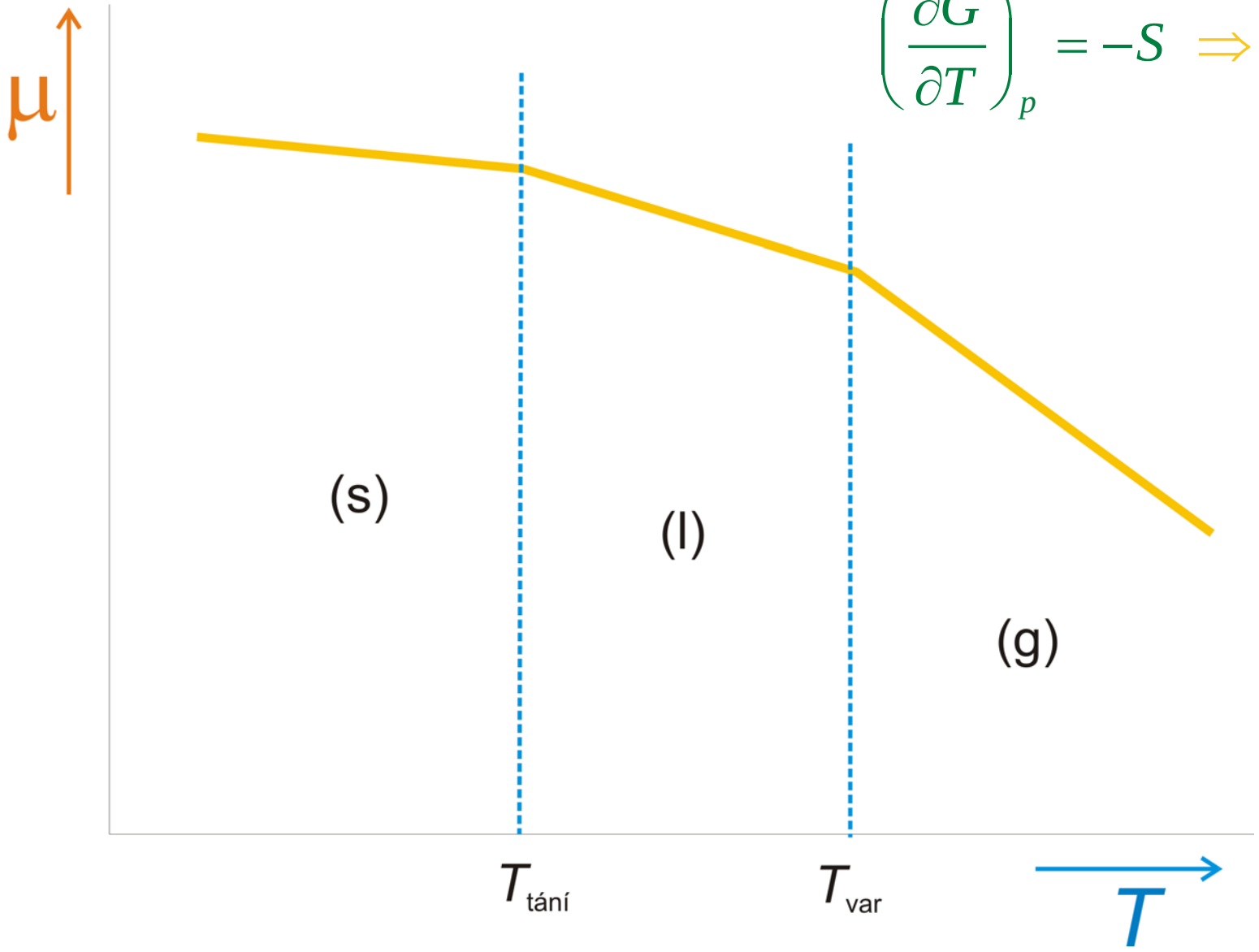
- tendence k přechodu látky mizí vyrovnáním $\mu^{(a)} = \mu^{(\beta)}$

- *obecně:* v systému s několika složkami a několika fázemi je za rovnováhy chemický potenciál každé složky stejný ve všech fázích (je uniformní)

- vyrovnání chemických potenciálů je podmíněno existencí děje na molekulární úrovni

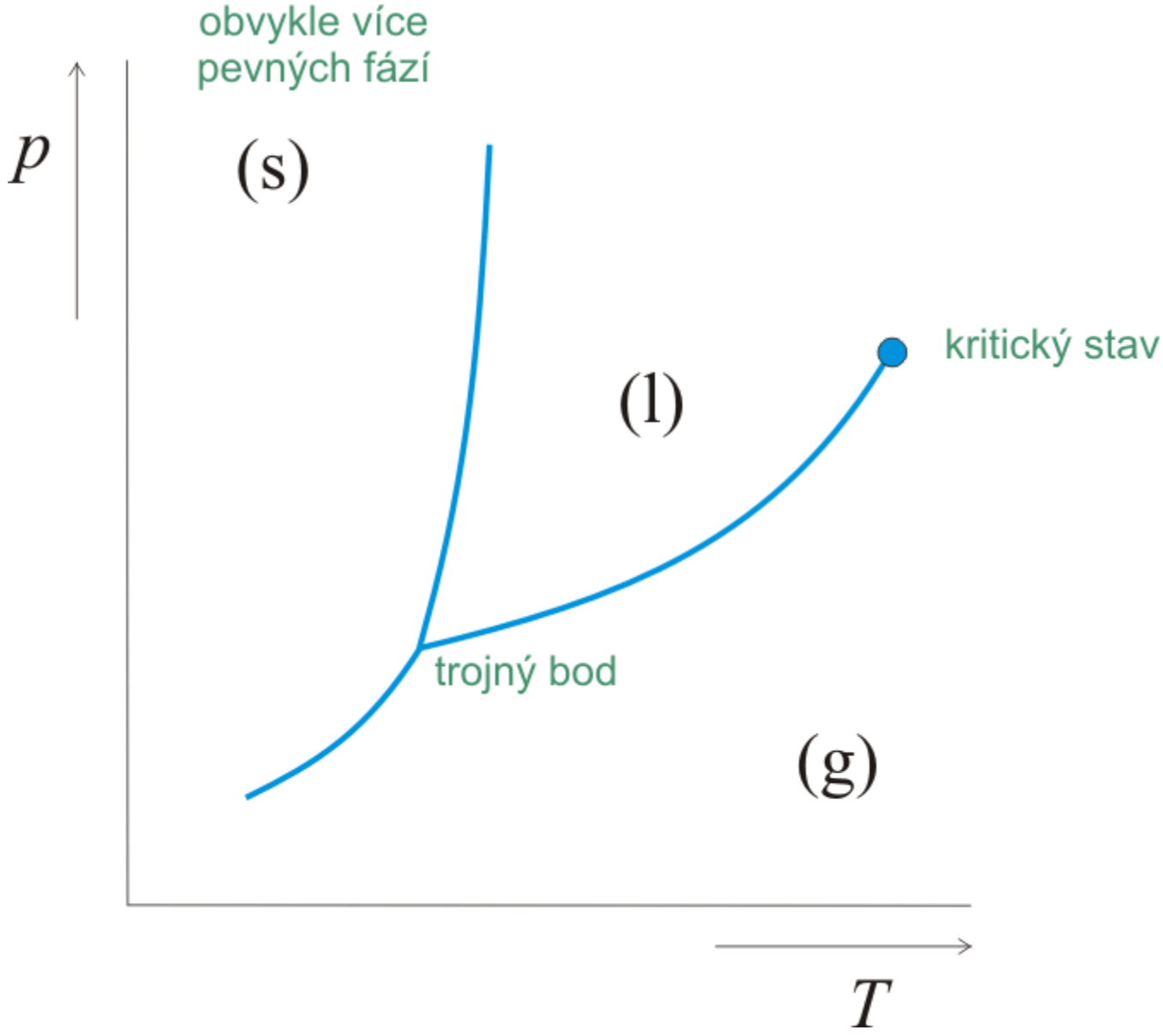
Závislost chemického potenciálu čisté složky na teplotě

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



p-T fázový diagram čisté složky

(grafické znázornění rovnovážného fázového chování)



Rovnice křivek ve fázovém diagramu čisté složky (Clapeyronova rovnice)

$$dG = -SdT + Vdp \quad \left| \times \frac{1}{n} \right.$$

$$d\mu = -S_{\mathrm{m}}dT + V_{\mathrm{m}}dp$$

$$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} \quad \Rightarrow \quad d\mu^{(\alpha)} = d\mu^{(\beta)} =$$

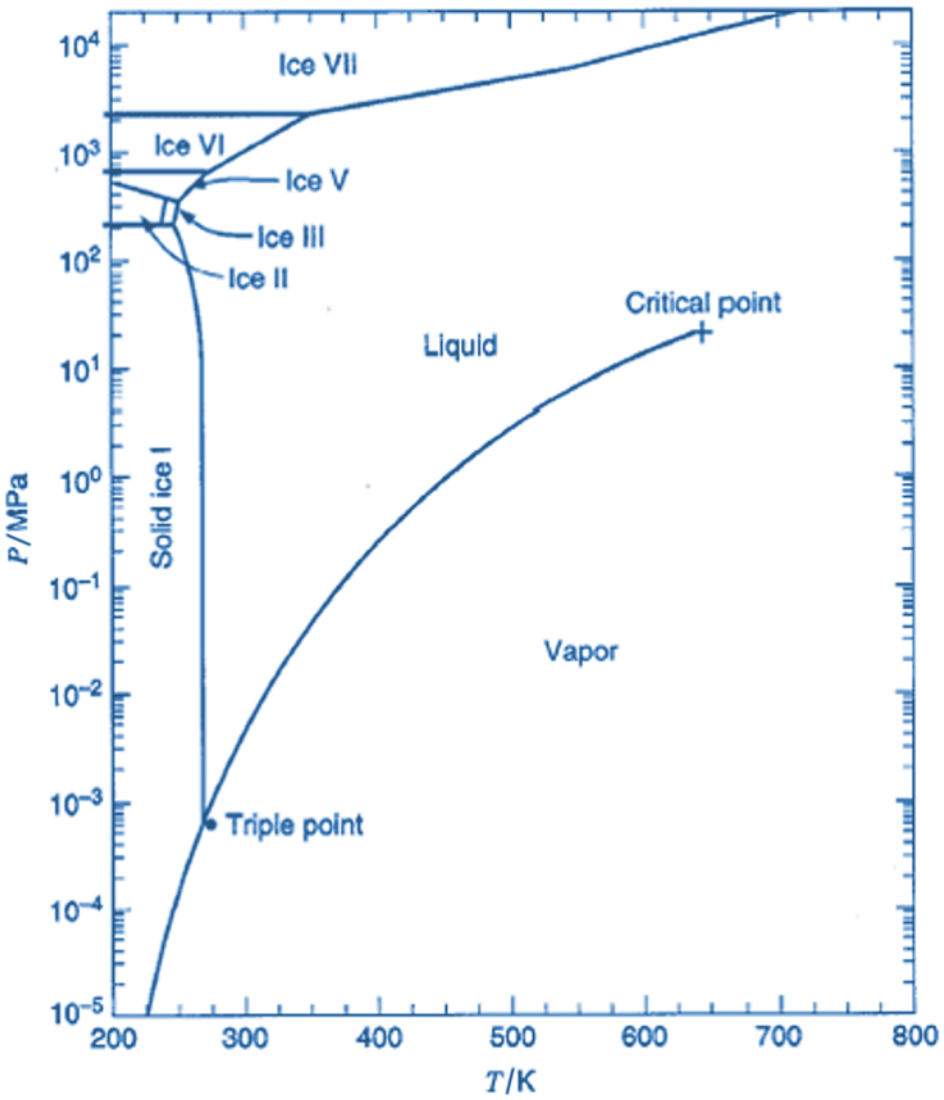
$$= -S_m^{(\alpha)}dT + V_{\mathrm{m}}^{(\alpha)}dp = -S_m^{(\beta)}dT + V_{\mathrm{m}}^{(\beta)}dp$$

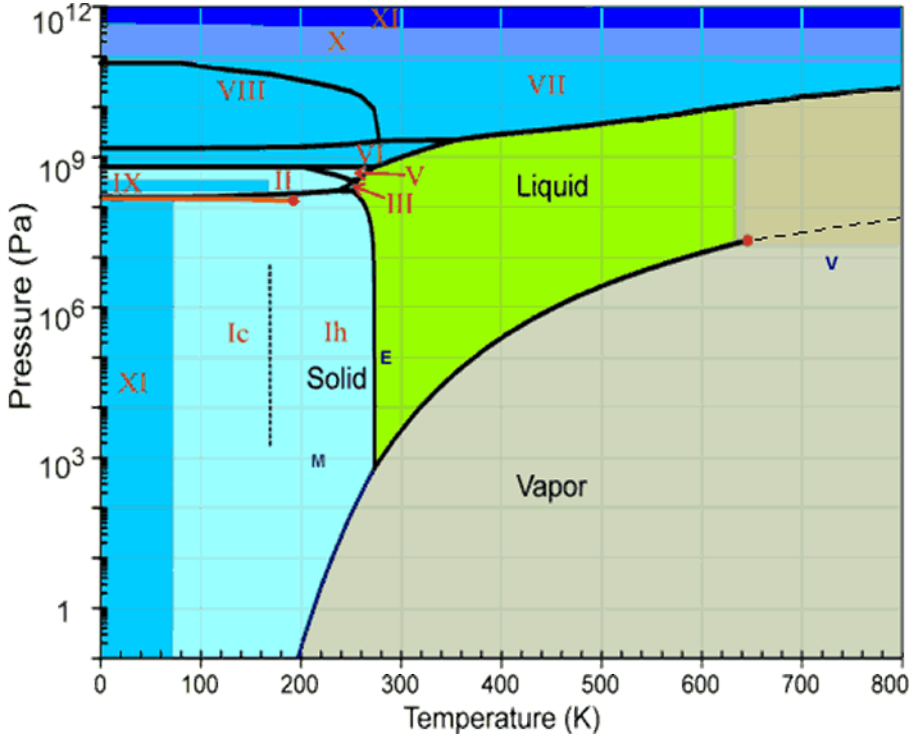
$$\underbrace{\left(V_{\mathrm{m}}^{(\alpha)} - V_{\mathrm{m}}^{(\beta)}\right)}_{\Delta V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{t})}} dp = -\underbrace{\left(S_m^{(\alpha)} - S_m^{(\beta)}\right)}_{\Delta S_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{t})}} dT$$

transformace $\alpha \rightarrow \beta$

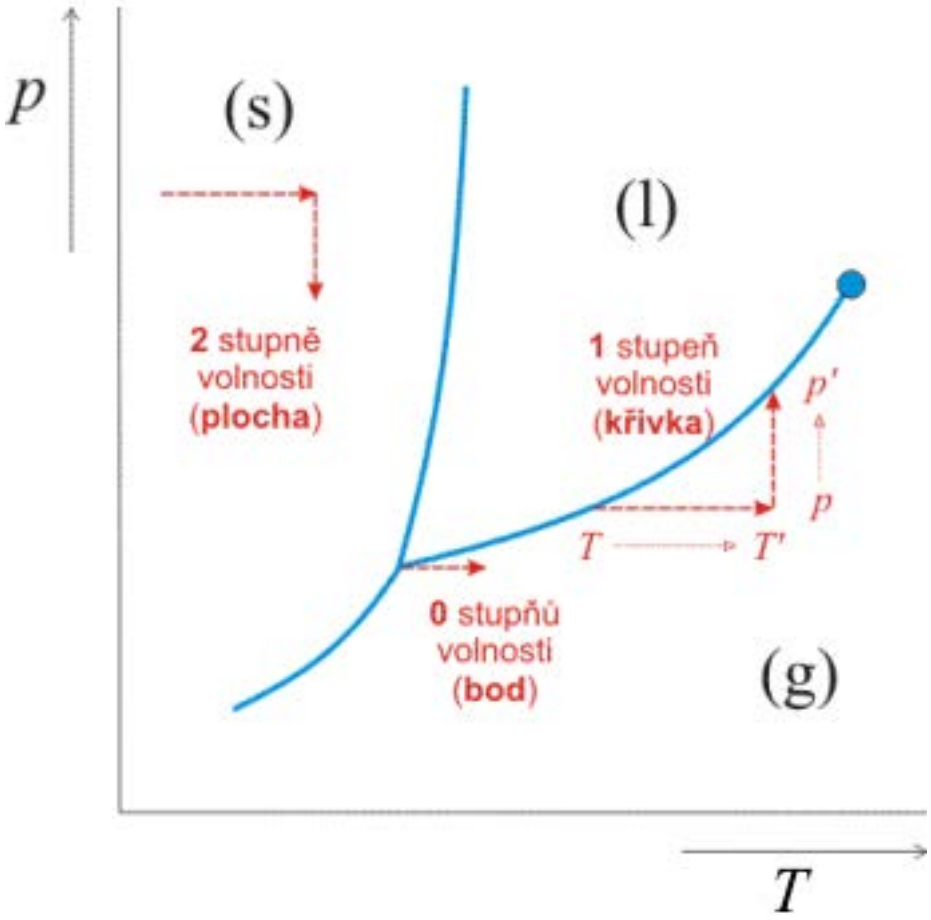
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{t})}}{\Delta V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{t})}} = \frac{\Delta H_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{t})}}{T\Delta V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{t})}}$$

VODA


Ice VII
Ice VI
Ice V
Ice III
Ice II
Liquid
Critical point
Solid ice I
Vapor
Triple point
P/MPa
T/K
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
10^-1
10^-2
10^-3
10^-4
10^-5
200
300
400
500
600
700
800


XI
X
VIII
VII
VI
V
IX
II
III
Liquid
V
Ic
Ih
Solid
XI
E
M
Vapor
Pressure (Pa)
Temperature (K)
10^12
10^9
10^6
10^3
1
0
100
200
300
400
500
600
700
800

Fázové pravidlo (Gibbs)



α, β ... s, l, g

plocha:

$\mu^{(\alpha)}$

2 nezávisle proměnné

křívka:

$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)}$

1 nezávisle proměnná

bod:

$\mu^{(\alpha)} = \mu^{(\beta)} = \mu^{(\gamma)}$

neměnné

$$\boxed{v = 3 - f}$$

mimo rovnováhu: $f\,(k-1)+2$

podmínky rovnováhy:

$$\begin{array}{lllllll}
\mu_1^{(1)} & = & \mu_1^{(2)} & = & \cdots & = & \mu_1^{(f)} \\
\mu_2^{(1)} & = & \mu_2^{(2)} & = & \cdots & = & \mu_2^{(f)} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\
\mu_k^{(1)} & = & \mu_k^{(2)} & = & \cdots & = & \mu_k^{(f)}
\end{array}$$

$(f-1)$ rovnic

$(f-1)$ rovnic

$\vdots$

$(f-1)$ rovnic

celkem: $(f-1)\times k$ rovnic

v rovnováze:

$$\big[f\,(k-1)+2\big]-\big[(f-1)\times k\big]=$$

$$\cancel{fk}-f+2-\cancel{fk}+k=k-f+2$$

$$\boxed{v=k-f+2}$$

- FÁZE – homogenní ve všech vlastnostech

  počet fází … f

- SLOŽKA – chemicky nezávislé individuum

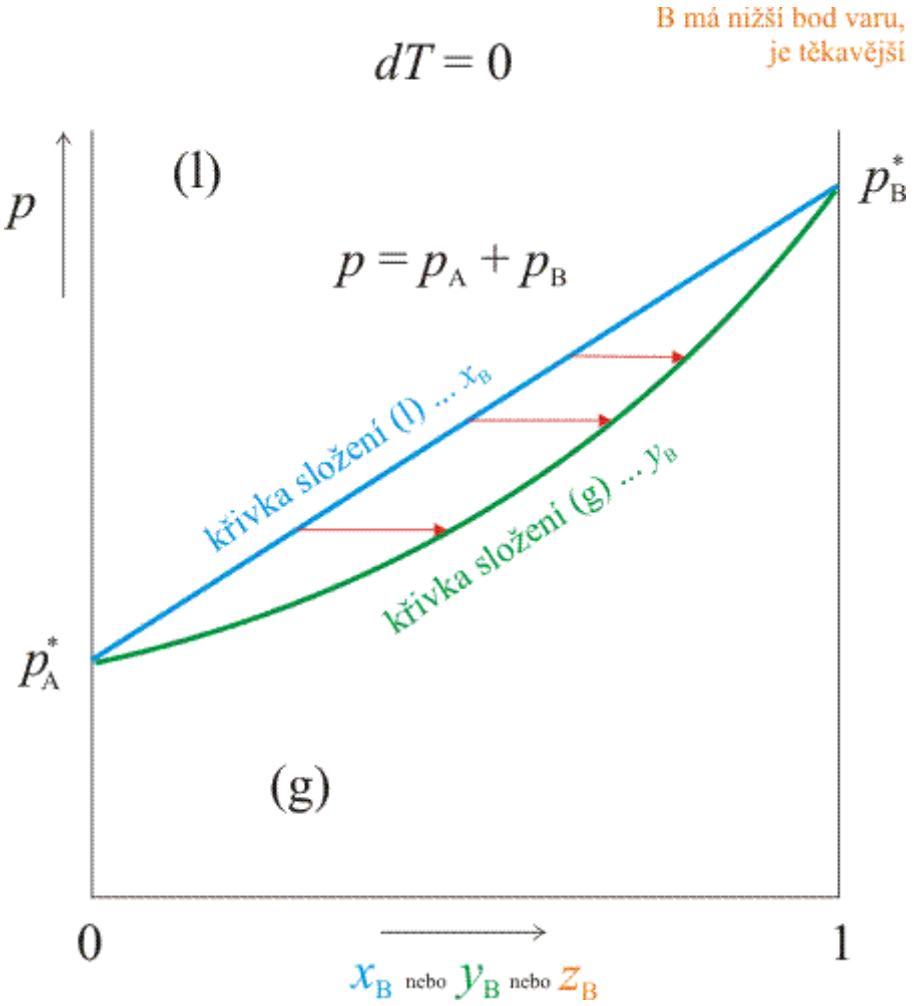
  počet složek … k – minimální počet nezávislých složek nutných k určení složení všech fází (počet chemických individuí zmenšený o počet chemických rovnováh)

- STUPEŇ VOLNOSTI – intenzívní proměnná

  počet stupňů volnosti … v – počet intenzivních proměnných, které můžeme nezávisle měnit, aniž by se změnil počet fází

Příklad fázového diagramu dvousložkové soustavy – destilace

(izotermický FD; $k = 2$; $v = k - f + 2 = 4 - f \rightarrow v' = 3 - f$)



roztok
s ideálním chováním
v (l)

x ... molární zlomek v (l)

y ... molární zlomek v (g)

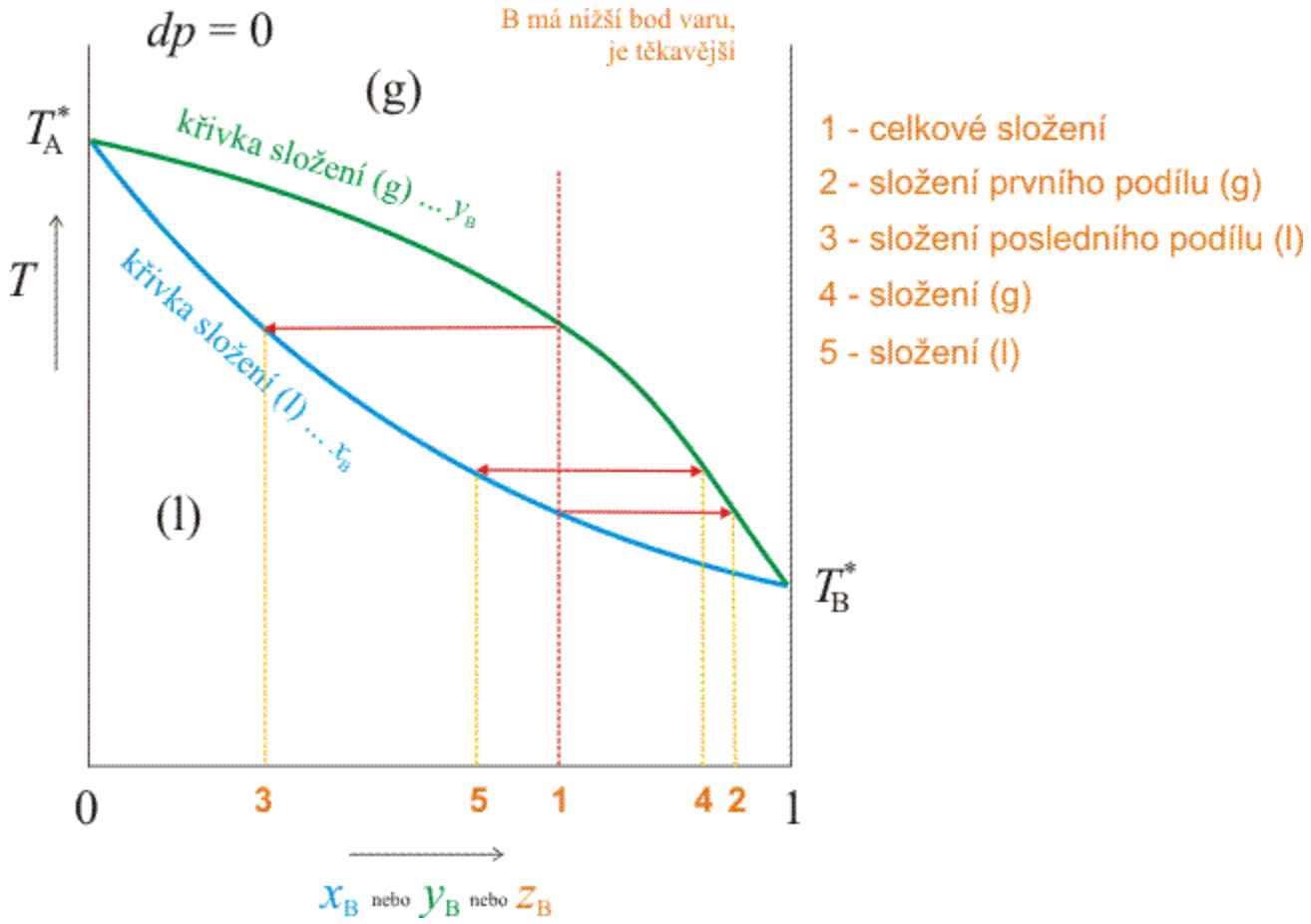
z ... molární zlomek v (l) + (g)

plynná směs je obohacena
na těkavější složku B
(složka s nižším bodem varu
a vyšší tenzí páry)

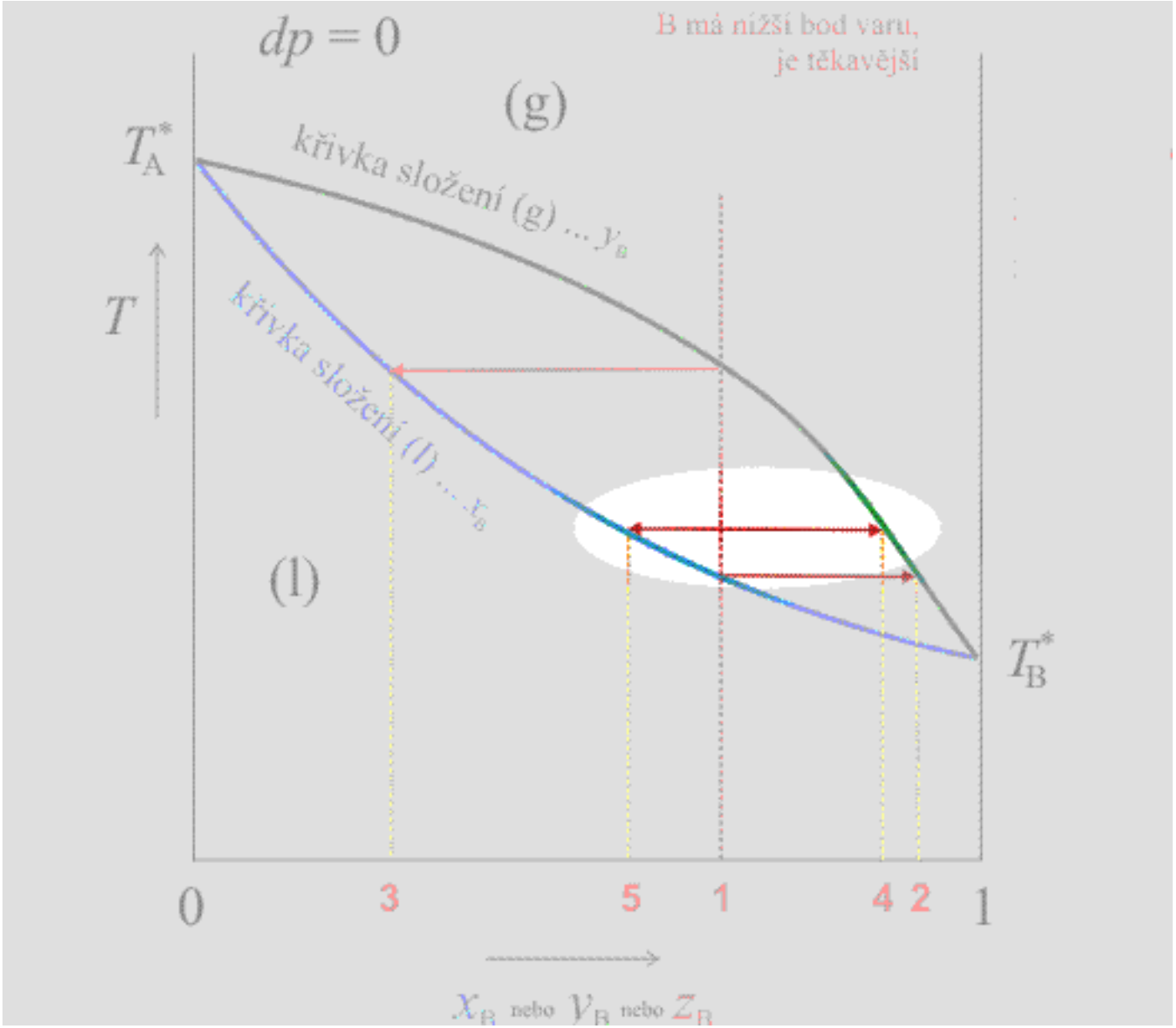
Příklad fázového diagramu dvousložkové soustavy – destilace

(izobarický FD; $k = 2$; $v = k - f + 2 = 4 - f \rightarrow v' = 3 - f$)

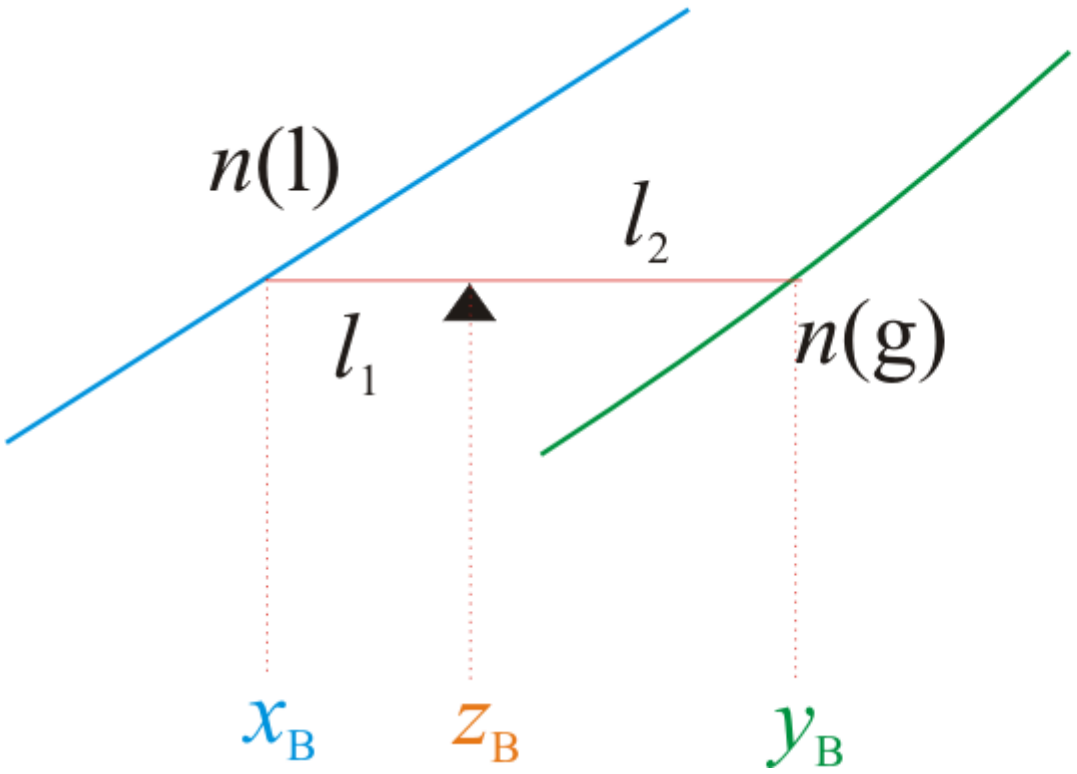
ODEČÍTÁNÍ KONCENTRACÍ



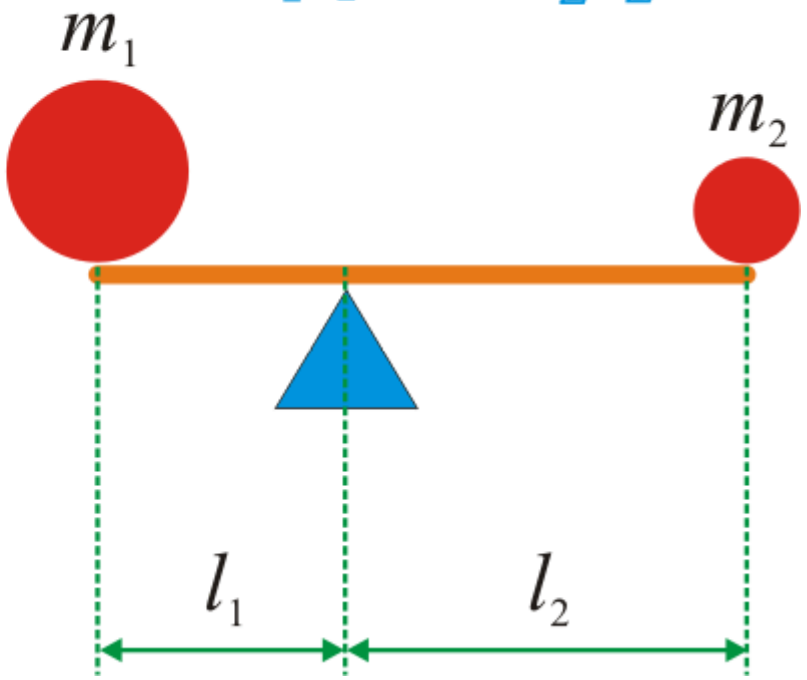
Pákové pravidlo
ODEČÍTÁNÍ KVANTITATIVNÍCH POMĚRŮ



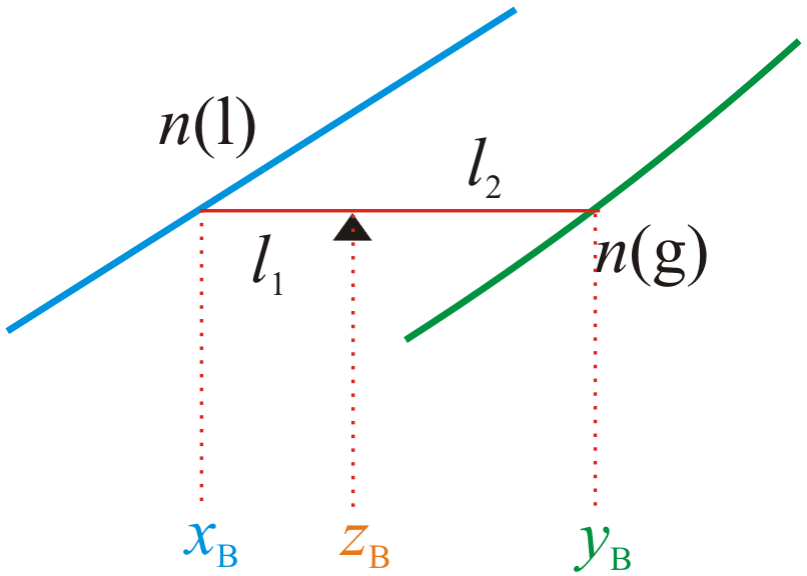
Pákové pravidlo



$$m_1 l_1 = m_2 l_2$$



Pákové pravidlo



molární zlomky:

v (l): x_A, x_B

v (g): y_A, y_B

celkové: z_A, z_B

A + B celkem: $n = n(\mathrm{l}) + n(\mathrm{g})$

A je celkem: $nz_A = n(\mathrm{l})z_A + n(\mathrm{g})z_A =$

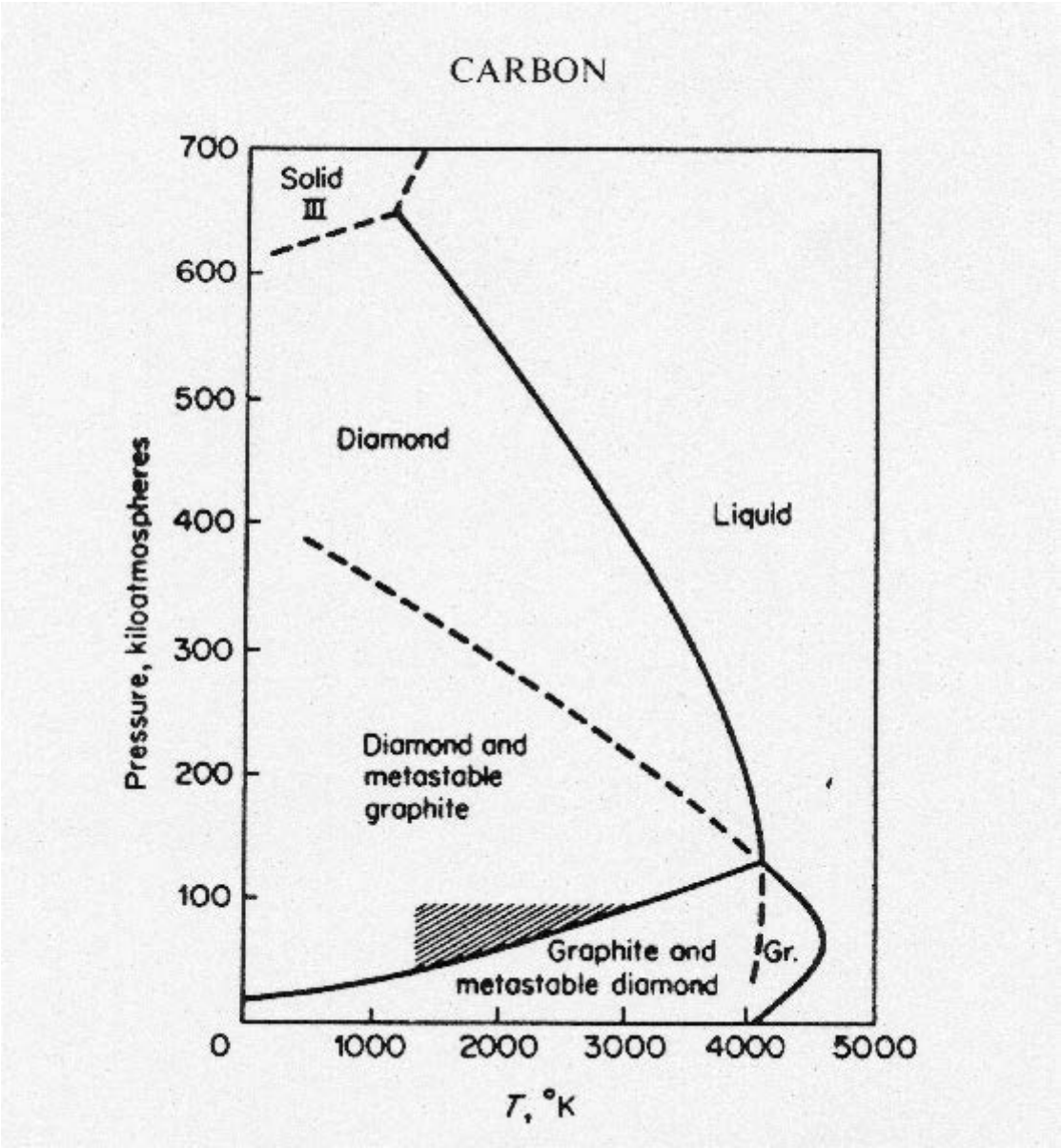
$= n(\mathrm{l})x_A + n(\mathrm{g})y_A \Rightarrow$

$n(\mathrm{l})(z_A - x_A) = n(\mathrm{g})(y_A - z_A)$

$l_1 \propto (z_A - x_A) \quad l_2 \propto (y_A - z_A)$

$$\frac{n(\mathrm{l})}{n(\mathrm{g})} = \frac{l_2}{l_1} = \frac{(y_A - z_A)}{(z_A - x_A)}$$

Fázový diagram uhlíku



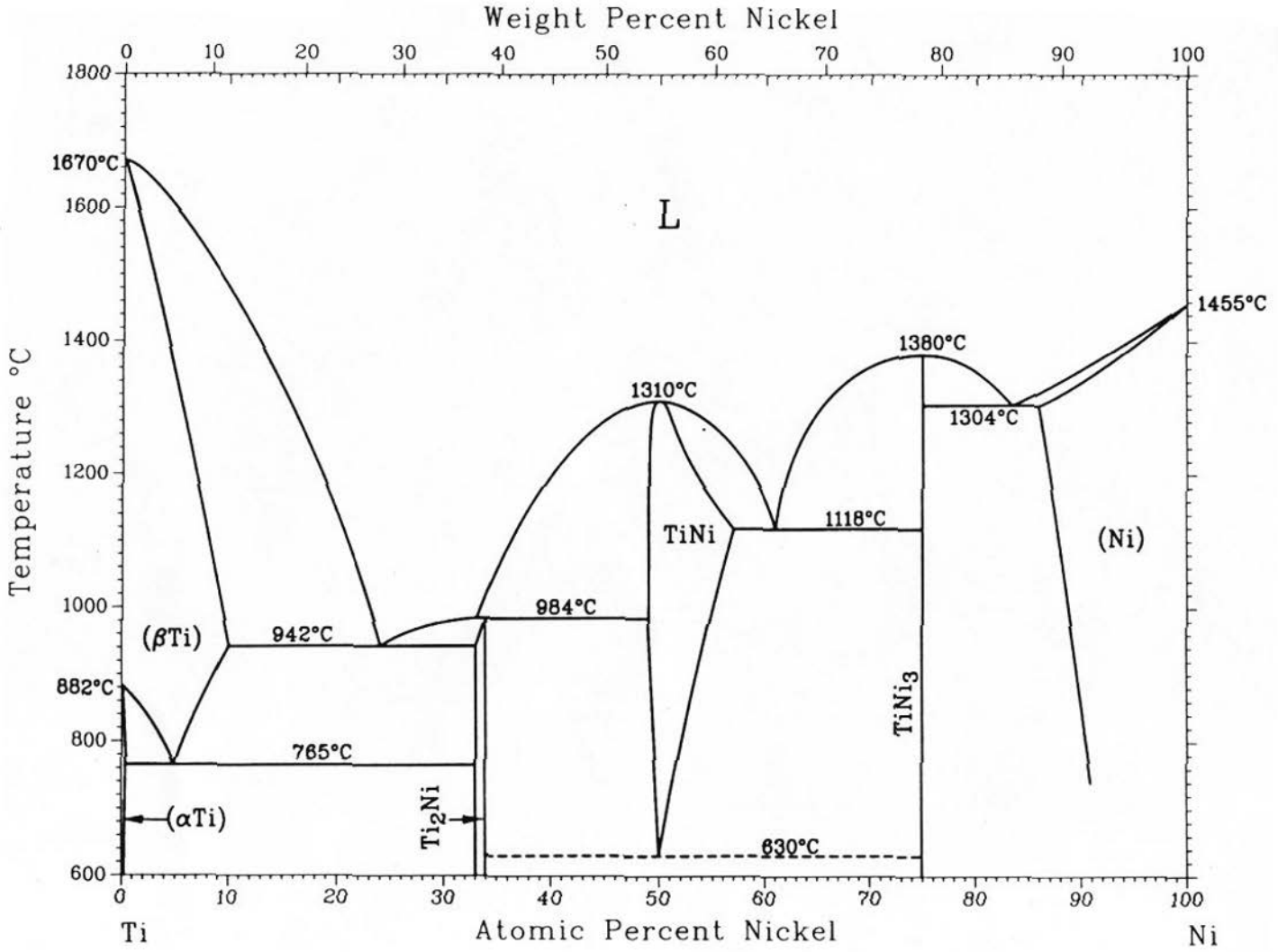
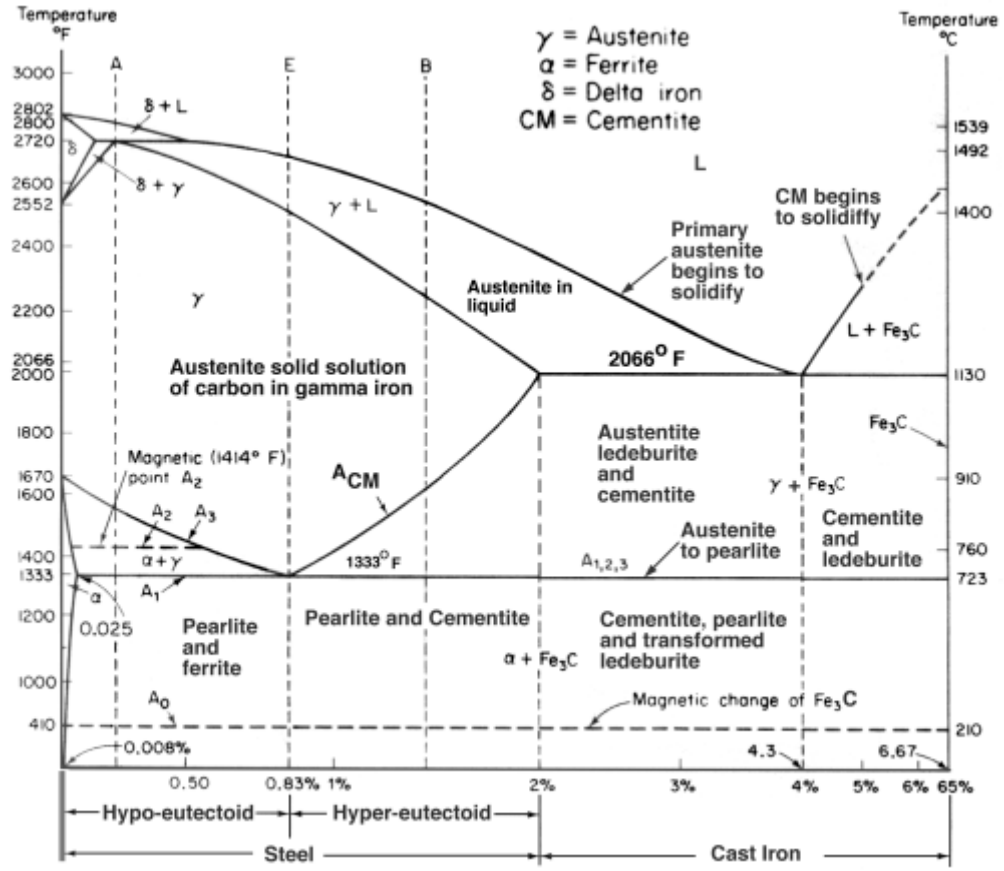


Figure 1: The Ti-Ni phase diagram

Fázový digram Fe - C