

4. Fázové rovnováhy vícesložkových soustav



Nejstabilnějším stavem uzavřené soustavy nereagujících složek za konstantní teploty a tlaku je takový fázový stav, pro který je celková Gibbsova energie soustavy nejnižší. Rovnovážný stav soustavy je podmíněn termodynamickými vlastnostmi složek a fází soustavy. Dokud není stavu termodynamické rovnováhy dosaženo existují v soustavě hnací síly vedoucí k přerozdělování složek mezi fázemi a často i ke vzniku či zániku fází.

Nejvyšší možný počet koexistujících fází nacházejících se v termodynamické rovnováze s složkové soustavy je omezen Gibbsovým fázovým zákonem

$$f + v = s + 2 \quad (4.1.)$$

kde f je počet fází a v počet stupňů volnosti. Je-li $v=0$, nabývá počet fází své limitní hodnoty.

Grafickou informací fázového stavu soustavy je fázový diagram (FD). Jako nezávisle proměnné používáme tlak, teplotu a $s-1$ souřadnic složení (celkem $s+1$ souřadnic). Vzhledem k počtu nezávislých proměnných jsou všechny FD s výjimkou diagramů čistých složek více jak 2-rozměrné objekty. Proto znázorňujeme fázové diagramy vícesložkových soustav jako řezy fázovým diagramem za určitých omezujících podmínek, kterými mohou být například tlak (isobarický řez FD), teplota (isotermický řez FD), složení (isokoncentrační řez FD). Často je podmínka ze souvislosti v textu zřejmá (1Atm či laboratorní teplota). Z rovnovážného FD lze zjistit, jaké fáze se v uzavřené soustavě za daných podmínek (tlaku, teploty a celkového složení) v termodynamické rovnováze vyskytují, jaké je jejich fázové složení, ale i řadu dalších informací.

Uzavřená soustava nemůže vyměňovat hmotu s okolím, proto pro každou složku platí zákon zachování hmoty například v podobě vycházející z látkové bilance:

$$x_i^C = \sum_{j=1}^f p_j x_i^j \quad (4.2.)$$

kde x_i^C je celkové složení soustavy vyjádřené molárním zlomkem pro složku i , p_j je molární podíl fáze j a x_i^j je molární zlomek složky i ve fázi j .

Vícesložkové soustavy vytváří fázové rovnováhy rozmanitých typů řada z nich je z praktického hlediska velmi důležitých.

4.c. Konstrukce fázového diagramu etanol-voda



K varu čisté kapalné látky dochází za teploty, při které její tlak par p_i^0 dosáhne hodnoty tlaku plynu nad ní $p_i^0 = p_0$ (kde p_0 je obvykle tlak laboratorní). Experimentální hodnoty tlaků par nad čistými kapalinami jsou obvykle udávány ve formě tabulek (viz **TABULKA I**) nebo pomocí matematických funkcí s experimentálně zjištěnými parametry. Například pro etanol:

$$\ln p_{et}^0 = 23,57999 - \frac{3674,37}{(t + 226,5)} \quad (4.3.)$$

kde t je teplota ve $^{\circ}C$.

K varu kapalných směsí dochází za tlakových podmínek, kdy celkový tlak par p_C se vyrovná tlaku nad směsí $p_C = p_0$. Celkový tlak par vícesložkové kapalné směsi je dán součtem

$$p_C = \sum_i p_i^g$$

kde p_i^g jsou rovnovážné parciální tlaky složek, které kapalnou směs tvoří.

Parciální tlak složky i , která je v kapalně směsi majoritní (tj. $x_i^L \rightarrow 1$) lze vypočítat pomocí **Raoultova zákona (RZ)**:

$$p_i^g = x_i^L \cdot p_i^0$$

kde p_i^0 je rovnovážný tlak par složky i nad čistou složkou i .

Naopak je-li složka i v kapalně směsi složkou minoritní ($x_i^L \rightarrow 0$) řídí se její rovnovážný tlak

Henryho zákonem (HZ):

$$p_i^g = x_i^L \cdot H_i^{px}$$

kde H_i^{px} je Henryho konstanta závislá na teplotě, tlaku a složení soustavy.

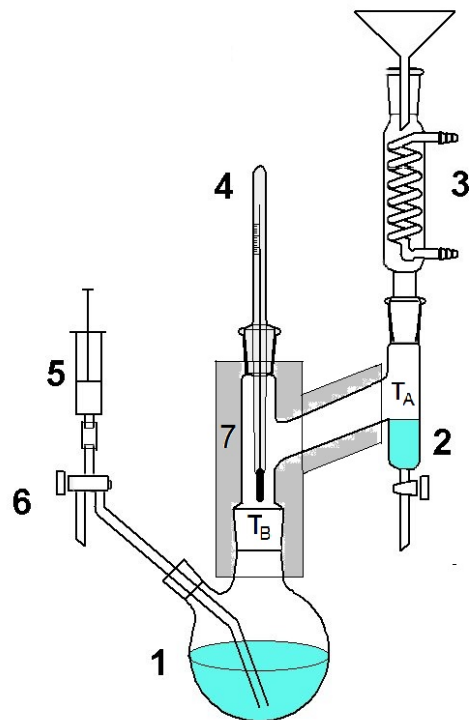
Za předpokladu, že plynná fáze vykazuje ideální chování (tedy platí: $p_i^g = p_C \cdot x_i^g$) a že platí RZ, lze vypočítat molární zlomek složky i v plynné fázi:

$$x_i^g = x_i^L \cdot \frac{p_0^i}{p_C} \quad (4.7.)$$

toto složení plynné fáze x_i^g se odchyluje od experimentu pro neideální roztoky.

Raoultův (či Henryho) zákon nemůže být obecně použit, pokud složka i není majoritní (resp. minoritní). Pokud je vypočtený parciální tlak p_i^G dle vztahu (4.6.) nižší nežli experimentální hodnota vykazuje složka kladnou odchylku od Raoultova zákona. V opačném případě hovoříme o negativní odchylce od RZ. Je-li suma rovnovážných parciálních tlaků v rovnici (4.2) získaných pomocí Raoultova zákona menší než celkový experimentální tlak (tj. $p_C < p_0$ za varu), mluvíme o převaze pozitivních odchylek od RL,

Kapalná binární směs etanol-voda může být destilována pomocí destilační aparatury, kterou uvádí **OBRÁZEK 1**. Během destilace směs v destilační baňce vře při teplotě T_B a páry odchází do horní části aparatury. Páry jsou bohaté na těkavější složku (zde etanol). Páry kondenzují při teplotě T_A v chladiči a stékají do refluxní nádržky. Přebytek kondenzátu (reflux) se vrací zpět do destilační baňky. Po určitém čase zpětného toku jsou teploty T_B a T_A téměř stejné (pokud je izolace kvalitní). Složení v destilační baňce a



OBRÁZEK 1: Aparatura pro refluxní destilaci. 1-destilační baňka (T_B), 2-destilační nástavec s refluxní nádržkou (T_A), 3-zpětný chladič, 4-teploměr, 5-injekční stříkačka, 6-trojcestný kohout, 7-izolace.

v nádržce je sice různé, ale konstantní (chemické složení pár a kondenzátu v nádržce je stejné).

Složení vroucí směsi a zkondenzovaných par může být stanoveno z fázového diagramu. Binární směs vody a etanolu je příkladem neideální soustavy (viz fázový diagram, **OBRÁZEK 2**). Pokud směs vře při teplotě t_1 , pak složení kapalné směsi v destilační baňce (bod A, **OBRÁZEK 2**) je x_{Et}^L . Složení par (bod B) je x_{Et}^g a celkové složení soustavy (bod O, tj. složení směsi před započítáním destilace) je x_{Et}^C . Jakákoliv změna celkového složení (například odběr kondenzátu) způsobuje změnu teploty varu. Složení kapalné fáze a plynné fáze se pak sice změní, avšak vždy bude ležet na fázové hranici L/(L+G) a (L+G)/G.

Hmotnost par vzhledem k hmotnosti kondenzátu je zanedbatelná, takže hmotnostní podíl plynné w^G a kapalné w^L fáze v celé soustavě se řídí **pákovým pravidlem**, které může být zapsáno ve formě:

$$w^G = \frac{m^G}{m^G + m^L} \quad \text{nebo} \quad w^L = \frac{m^L}{m^G + m^L} \quad (4.8.)$$

kde m^G je hmotnost kondenzátu a m^L hmotnost směsi v destilační baňce.

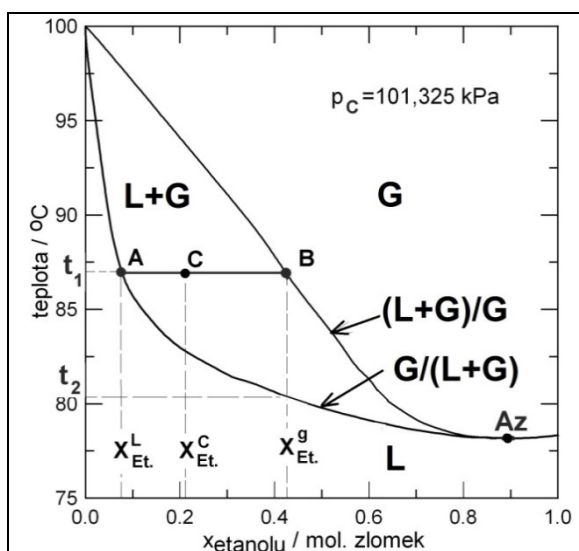
? **ÚKOL:** Určete složení koexistující plynné a kapalné fáze binární směsi etanol-voda při ustálené teplotě refluxu. Experimentální výsledky porovnejte s fázovým diagramem. Zjistěte jakou odchylku od RZ destilovaná směs vykazuje.



POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: Destilační aparatura umožňující reflux (viz **OBRÁZEK 1**) zahrnující: teploměr s rozsahem 75-100°C, topné hnízdo, skleněné kuličky, trojcestný kohout se stříkačkou (10ml), zkumavky (cca 12ks), stojan na zkumavky, injekční stříkačku (2ml), dělené pipety (5ml, 10ml). Destilovaná voda, laboratorní ethanol (95,6 wt. %, nejlépe bez denaturace). Oscilační densitometr, sada kalibračních směsí *etanol-voda* o molárním zlomku etanolu: 0,05 (připravíme smísením 848 obj. dílů vody + 152 obj. dílů laboratorního etanolu); 0,10 (objemový poměr: 723/276); 0,2 (534/466); 0,3 (396/605); 0,50 (207/793) a 0,70 (84/916).

POSTUP: Sestavíme destilační aparaturu (viz. **OBRÁZEK 1**). Do destilační baňky vložíme několik skleněných kuliček a přidáme 250-300 ml směsi *etanol-voda* (vhodná je koncentrace cca 50 wt% etanolu). Můžeme též recyklovat vzorky z předchozího měření.

- Pustíme přítok chladící vody do zpětného chladiče. Zapneme zahřívání topného hnízda. Uvedeme směs do varu.
- Necháme směs refluxovat. Máme-li teploměr i v prostoru destilačního nástavce, sledujeme také jeho teplotu.



OBRÁZEK 2: Fázový diagram soustavy voda-etanol. Az azeotropní bod (78,18°C), (b.v.: vody 100,0°C, etanolu 78,4°C).

Čekáme na ustálení teploty v prostoru baňky (TB) i nástavce (TA).

- Po ustálení si zapíšeme údaje o teplotě a odebereme z destilační baňky i nádržky destilačního nástavce vzorek do zkumavky.
- Odebereme z nádržky tolik destilátu, aby se refluxovaná směs ochudila o etanol a při následném refluxu došlo k zvýšení teploty varu asi o 3 °C.
- Pokračujeme dle bodu 2-3. Celkem odebereme 6-7 dvojic vzorků pokrývající teplotní interval 80-98°C.
- V mezičasech průběžně pracujeme na sestrojení kalibrační křivky oscilačního densitometru, můžeme analyzovat zchladlé vzorky. Zbytky odebraných vzorků i kalibračních roztoků ukládáme k recyklaci.
- Po ukončení destilace vypneme topné hnízdo a uzavřeme přívod chladící vody. Změříme si aktuální atmosférický tlak v laboratoři.

Stanovení kalibrační křivky. Z připravených kalibračních roztoků etanol-voda odebíráme vzorky injekční stříkačkou. Stříkačku nejprve kalibračním roztokem vypláchneme (použitý roztok odstříkneme do připravené kádinky, zbytky se při úloze recyklují) a roztok nastříkneme dle návodu do kyvety oscilačního densitometru. Změříme hustotu nejen kalibračních roztoků a všech vzorků, ale i destilované vody a laboratorního etanolu.



Od aparatury neodcházíme a máme ji stále pod dohledem. Nejčastější příčinou požáru v laboratoři bývá právě destilace.



PROTOKOL: KALIBRAČNÍ TABULKA 1: pro každý kalibrační vzorek, vodu a laboratorní etanol: koncentrace etanolu x_{Et} (mol. zlomek), hustota ($g\ cm^3$).

KALIBRAČNÍ GRAF 1: Závislost hustoty na složení směsi etanol-voda x_{Et} . **TABULKA 2:** pro každý odebraný vzorek z nádržky (G) resp. baňky (L): označení vzorku (pořadové číslo odběru doplněné o symbol fáze G resp. L), hustota vzorku, koncentrace etanolu dle kalibračního grafu, teplota par v nad nádržkou (T_A) resp. v destilační baňce (T_B), průměr těchto teplot pro každou odebranou dvojici. **GRAF 2:** Experimentální fázový diagram etanol-voda (viz **OBRÁZEK 2**), pro hodnoty na ose y použijeme průměrné teploty. **DÁLE:** laboratorní tlak p_0 . **TABULKA 3:** pro čistý etanol, každý vzorek a čistou vodu: označení vzorku, hustota, obsah etanolu a vody (mol. zlomek), teplota varu (pro etanol a vodu uvedeme bod varu z tabulek, pro refluxní vzorky průměry teplot T_B a T_A), tlak par etanolu p_{Et}^0 a vody p_W^0 pro vzorky v destilační baňce za teploty totožné s teplotou varu v předcházejícím sloupci (viz **TABULKA I** a rovnice (4.3.)), ideální parciální tlaky par etanolu p_{Et}^G a vody p_W^G nad kapalnou směsí podle Raoultova zákona (4.5.), součet tlaků $p_C = p_{Et}^G + p_W^G$, rozdíl $p_C - p_0$, ideální obsah etanolu v parách $x_{Et}^G(ideal)$ (podle rovnice (4.3.)), rozdíl $x_{Et}^G(ideal) - x_{Et}^G(exp.)$.

TABULKA I: Závislost napětí nasycených par vody (v kPa) na teplotě.

T°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0,609	0,656	0,704	0,755	0,811	0,870	0,923	0,999	1,070	1,145
10	1,225	1,309	1,399	1,494	1,595	1,701	1,813	1,932	2,059	2,192
20	2,331	2,480	2,637	2,802	2,977	3,160	3,353	3,556	3,771	4,043
30	4,232	4,481	4,743	5,018	5,307	5,610	5,926	6,260	6,609	6,975
40	7,358	7,759	8,180	8,618	9,079	9,560	10,061	10,587	11,133	11,707
50	12,304	12,928	13,579	14,258	14,963	15,694	16,466	17,263	18,101	18,966
60	19,870	20,801	21,786	22,796	23,847	24,938	26,081	27,265	28,489	29,766
70	31,082	32,452	33,875	35,351	36,868	38,450	40,087	41,789	43,544	45,366
80	47,242	49,183	51,205	53,293	55,434	57,656	59,956	62,337	64,798	67,325
90	70,11	72,82	75,61	78,50	81,46	84,53	87,70	90,96	94,30	97,77
100	101,33	105,00	108,77	112,67	116,67	120,80	125,05	129,40	133,91	138,51