

# Fázové heterogenní rovnováhy

Fáze = homogenní část soustavy, oddělná fyzickým rozhraním, na rozhraní se vlastnosti mění skokem

## Rovnováha

- **Tepelná** -  $T$  všude stejná
- **Mechanická** -  $p$  všude stejný
- **Chemická** - látkové množství jednotlivých složek se nemění,  $dG = 0$ , chemický potenciál všech složek ve všech fázích je stejný

Podmínka koexistence fází:

mají stejnou  $G$ , přechod mezi fázemi  $\Delta G = 0$

# Gibbsův fázový zákon

Fáze (P) = homogenní část soustavy (vlastnosti, struktura), rozhraní, skoková změna vlastností, skupenství, modifikace (led, He)

P = 1: směs plynů, roztok

P = 2: 1 + nasyc. g, nasycený roztok + pevná látka

Složka (C) = čistá látka

Počet složek = minimální počet čistých látek,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaO}$

Stupeň volnosti (V) = parametry soustavy p, T, c

Počet stupňů volnosti = lze měnit aniž by se změnil počet P

# Chemický potenciál

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

Pro popis soustav, u kterých se mění složení

Rozdíl v chemickém potenciálu vede k chemické reakci, difuzi,..

Chemický potenciál každé složky ve všech koexistujících fázích je stejný.

# Gibbsův fázový zákon

- Každá fáze potřebuje  $C-1$  údajů o složení (molární zlomky) plus  $T$  a  $p$  k popsání stavu, celkově  $P(C-1) + 2$  stavových proměnných
- Pro každou složku platí  $P-1$  rovnovážných podmínek  $\mu(\alpha) = \mu(\beta)$  rovnost chemických potenciálů celkem  $C(P-1)$  podmínek
- Počet stupňů volnosti je počet proměnných minus počet podmínek  $V = P(C-1) + 2 - C(P-1)$
- $V = C - P + 2$

# Gibbsův fázový zákon

$$P + V = C + 2$$

Fáze (P)

Stupně volnosti (V)

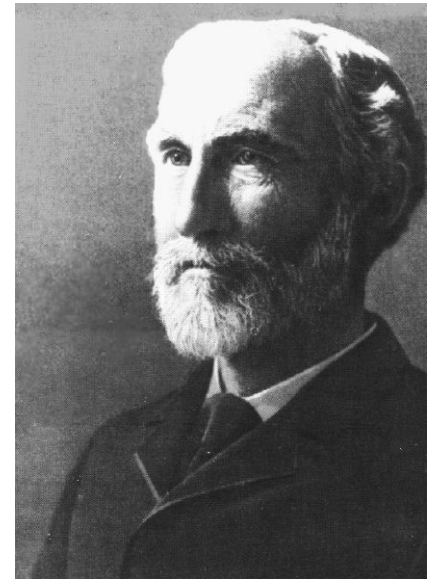
Složky (C)

Pro  $C = 1$

$V = 2$  plocha

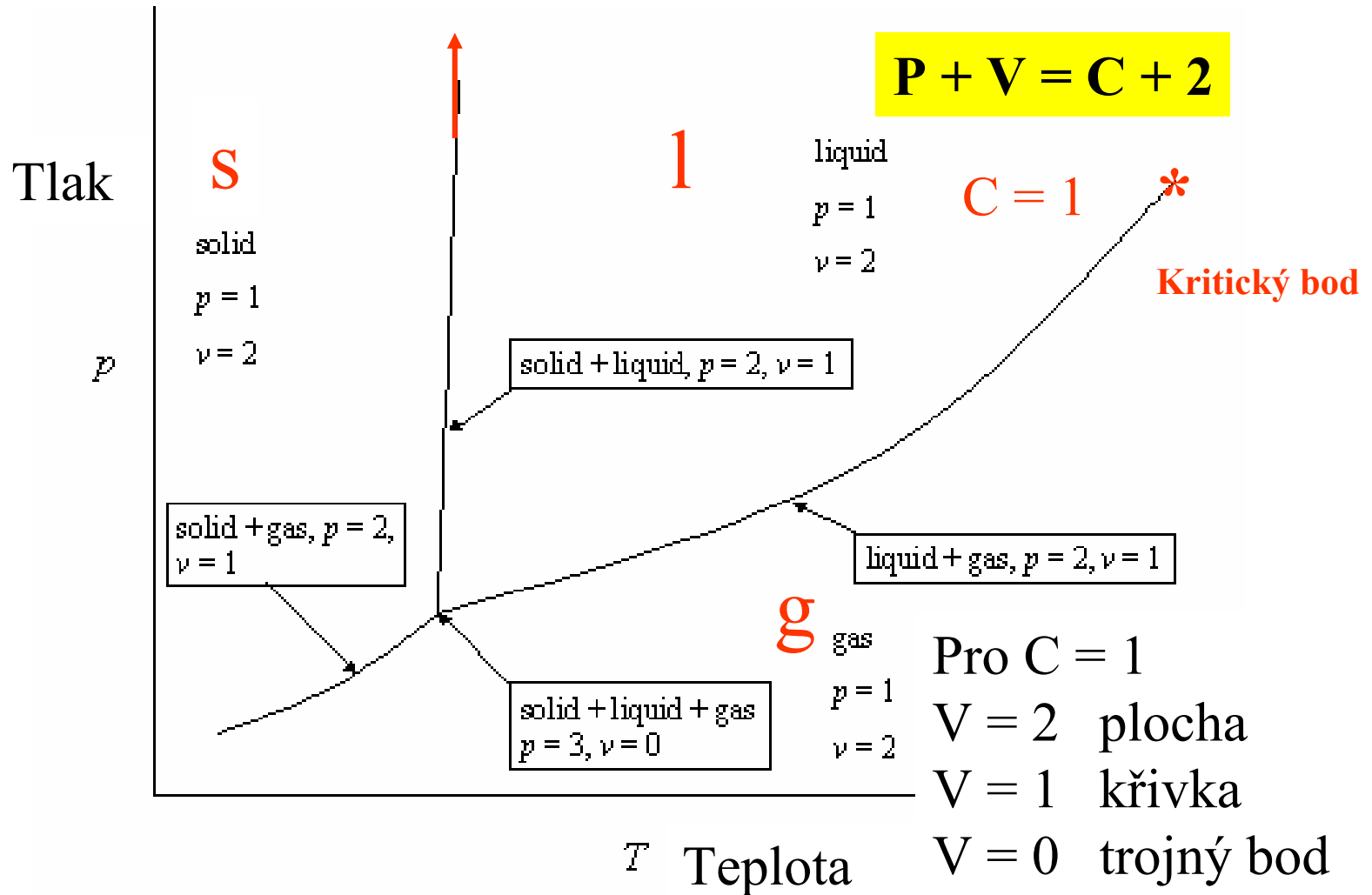
$V = 1$  křivka

$V = 0$  trojný bod

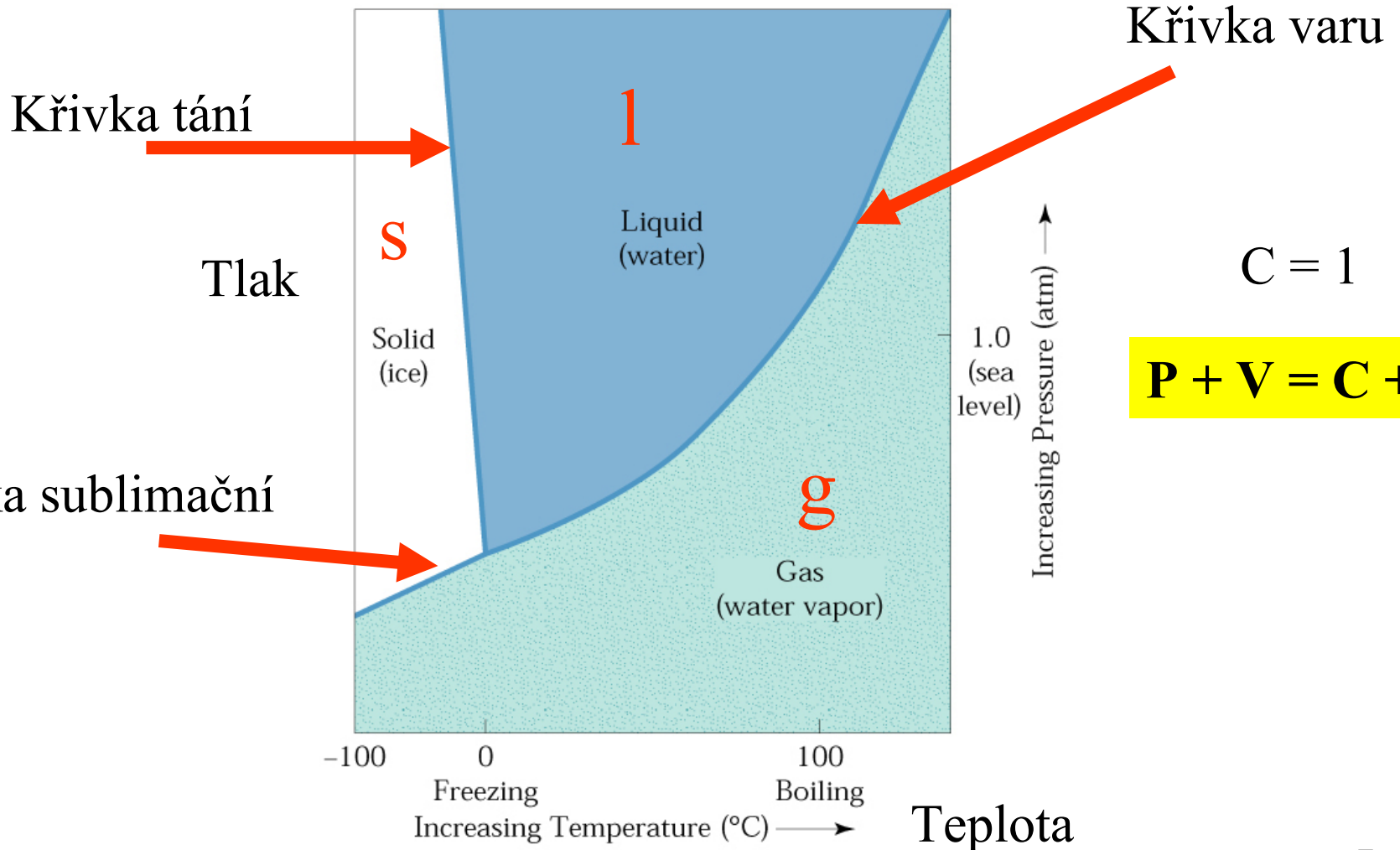


J. Willard Gibbs  
(1839-1903)

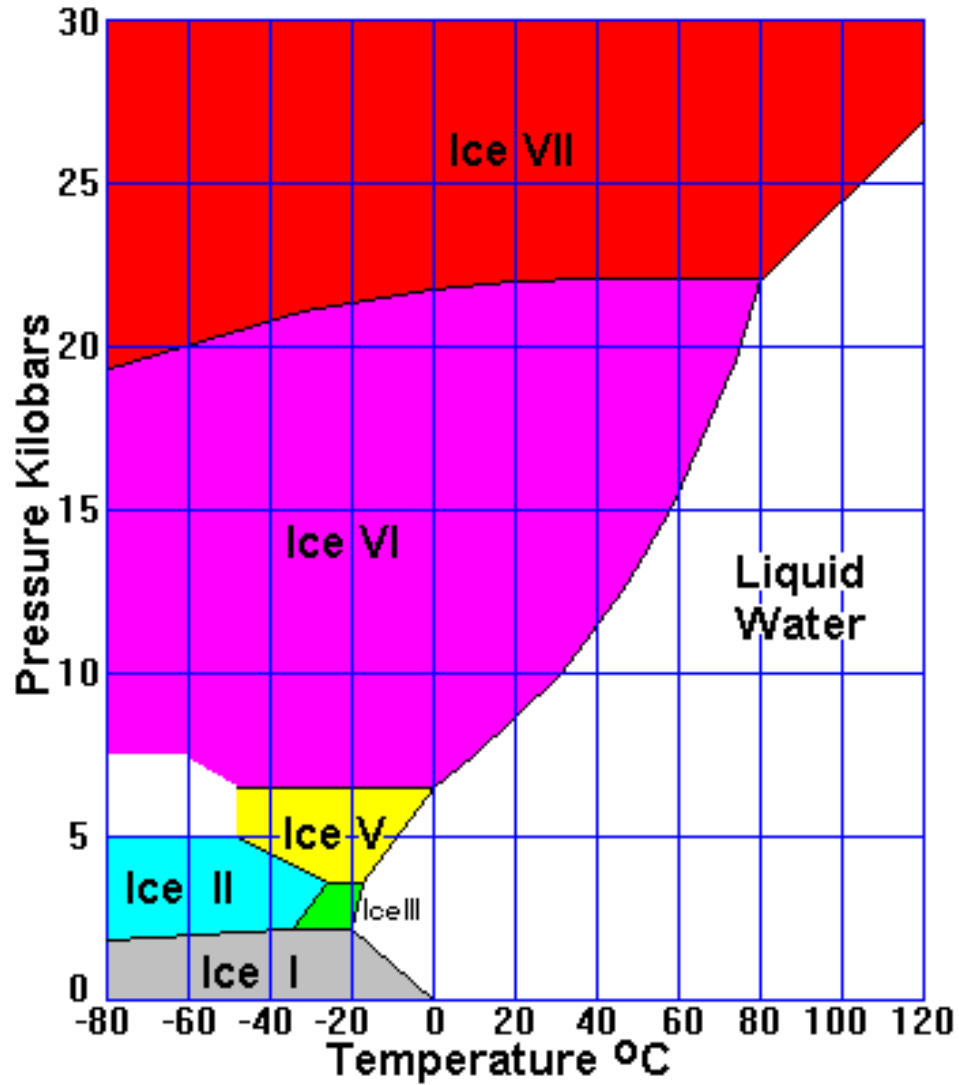
# Fázový diagram pro jednosložkovou soustavu



# Fázový diagram pro jednosložkovou soustavu

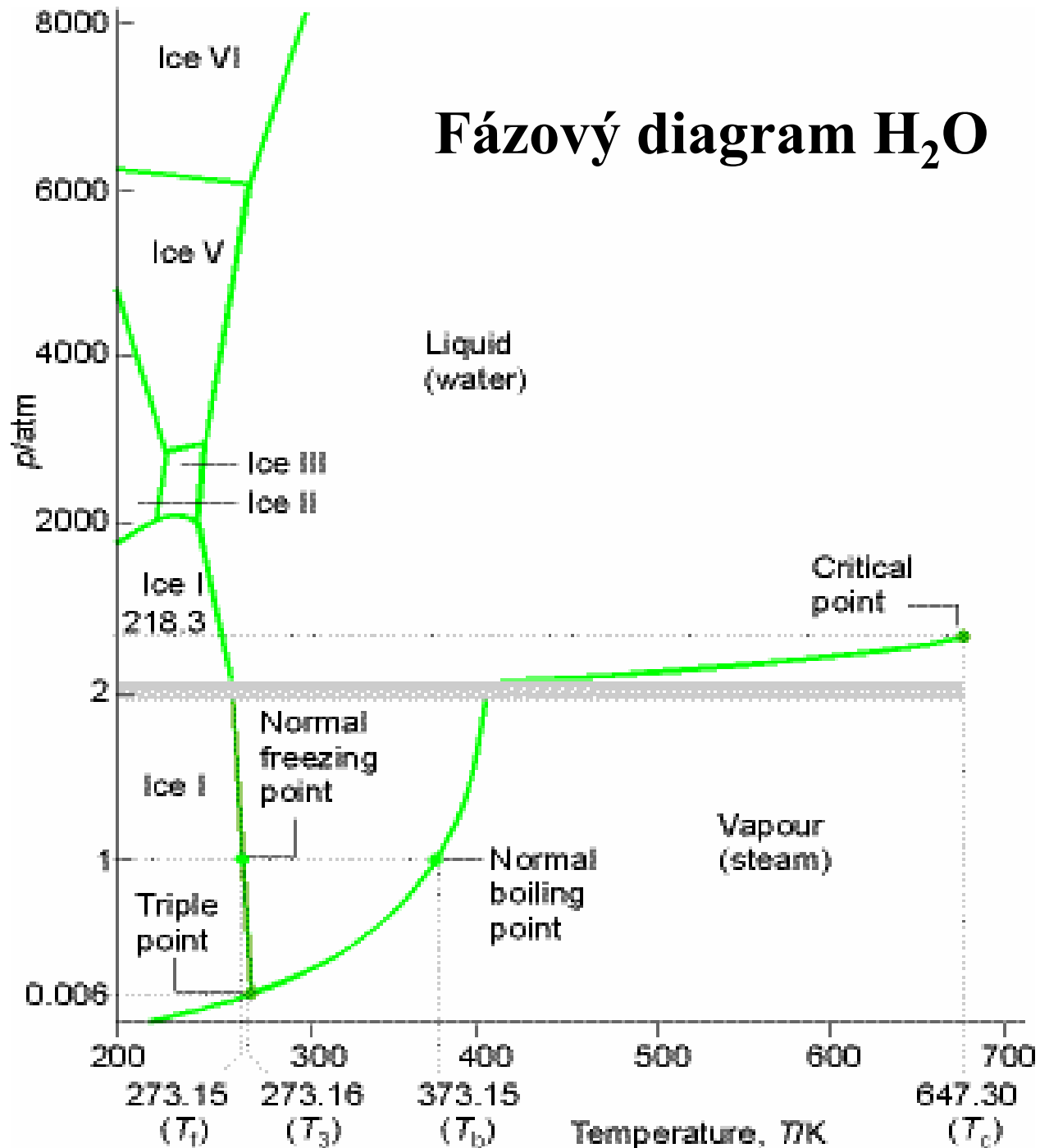


# Fázový diagram ledu





# Fázový diagram H<sub>2</sub>O




# Clausius-Clapeyronova rovnice

Clapeyronova rovnice pro fázovou přeměnu

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

Pro l-g rovnováhu:

- 1)  $V_m(g) \gg V_m(l)$ , pak  $\Delta V_m = V_m(g)$
- 2)  $V_m(g)$  ze stavové rovnice id. plynu


$$V_m(g) = \frac{RT}{p}$$

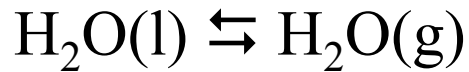
Diferenciální Clausius-Clapeyronova rovnice

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

Integrovaná Clausius-Clapeyronova rovnice

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

# Změna tenze par vody s teplotou

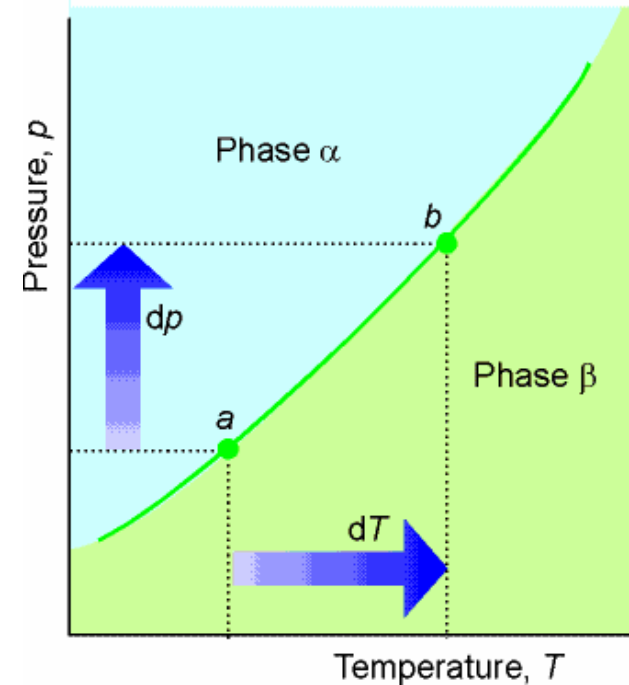


$$\Delta H^0_{\text{výp}} = 40.66 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

Clausius-Clapeyronova rovnice

$$\ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{-\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



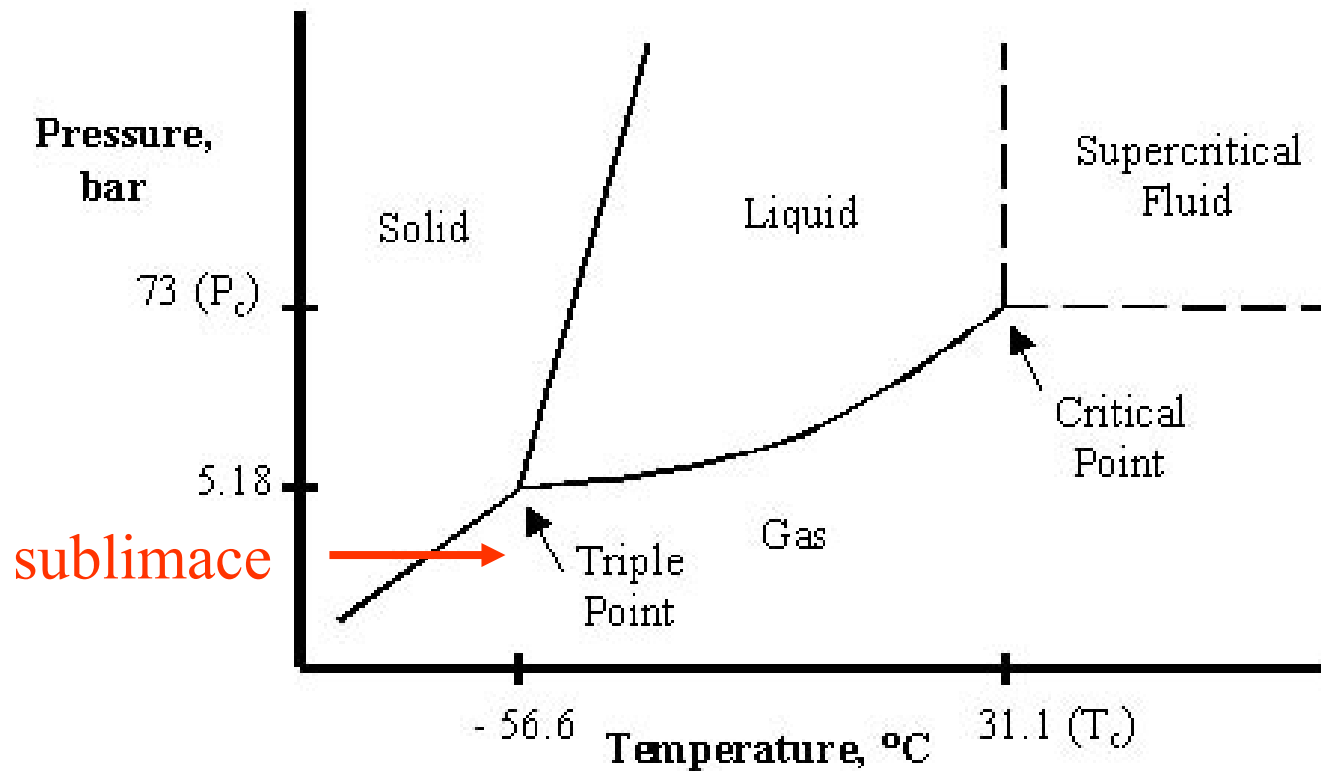
$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln P_T = \frac{\Delta H_{vap}^0}{R} \left( \frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln P_T = \frac{40,660 \text{ Jmole}^{-1}}{8.315 \text{ JK}^{-1}\text{mole}^{-1}} \left( \frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{323 \text{ K}} \right) = -2.03$$

$$P_{323} = e^{-2.03} = 0.131 \text{ atm}$$

Tlak nasycené vodní páry při 50 °C = 323 K

# Fázový diagram CO<sub>2</sub>



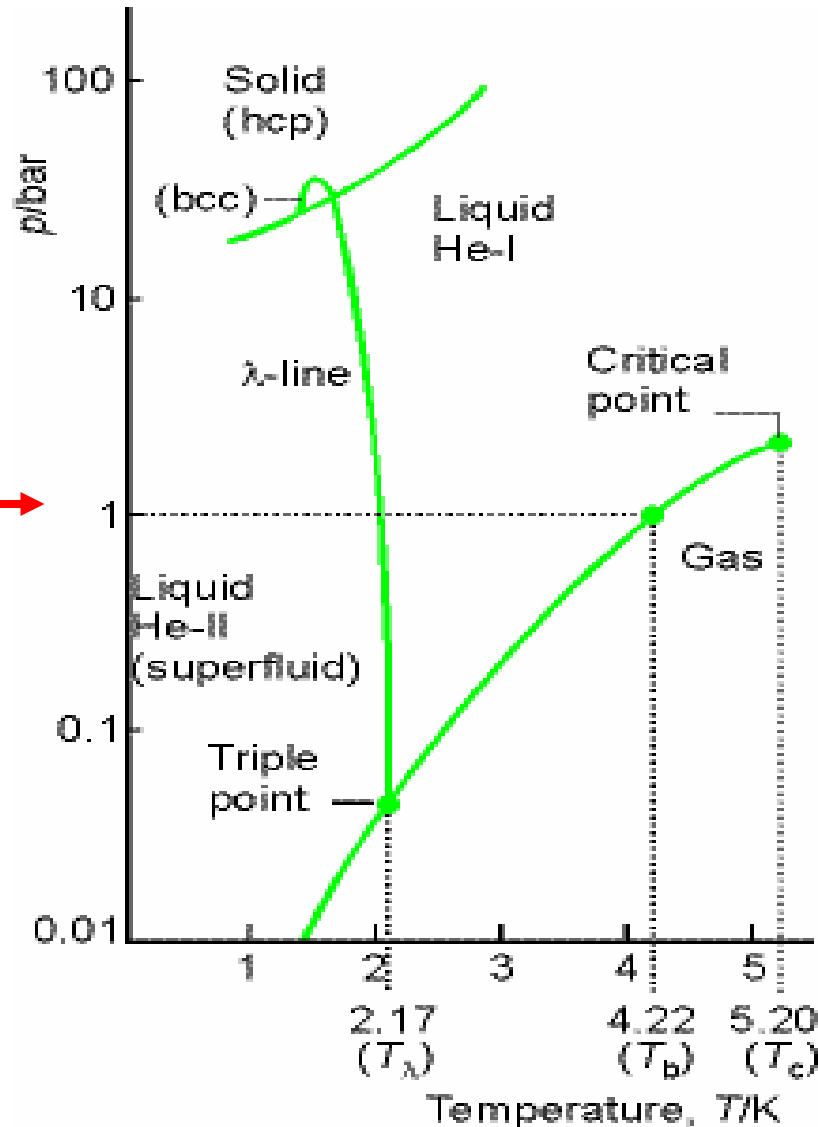
Phase Diagram for carbon dioxide.

# Fázový diagram He

He nelze převést do pevného stavu za normálního atmosferického tlaku



He nemá trojný bod koexistence g-l-s fází



# Fázový diagram pro dvousložkovou soustavu

$$C = 2, P + V = 4$$

$$V = 4 - P$$

Minimálně  $P = 1$

$$V_{\max} = 3 (T, p, x)$$

Třírozměrný diagram

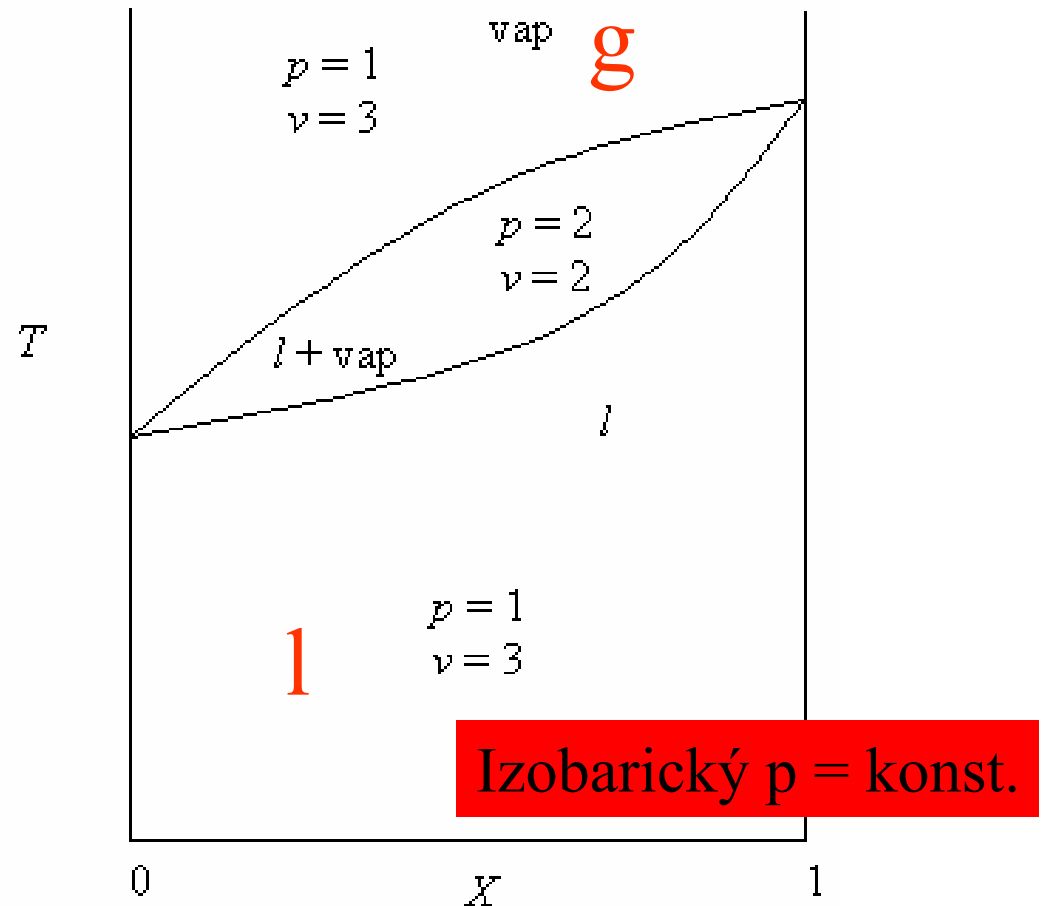
$$V = 2$$

Izotermický  $T = \text{konst.}$

$p$  na  $x$

Izobarický  $p = \text{konst.}$

$T$  na  $x$



# Směs dvou kapalin

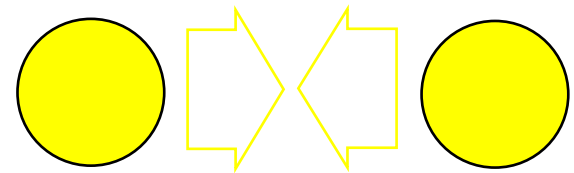
Ideální chování dvou kapalin:

vdW interakce **A-A**, **B-B** a **A-B**  
jsou přibližně stejné



Chemicky podobné látky

$$\Delta H_{\text{rozp}} = 0 \quad \Delta V_{\text{rozp}} = 0$$

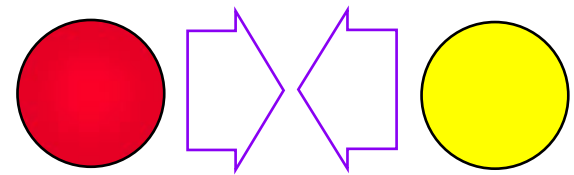


Neideální chování kapalin: vdW

interakce **A-A**, **B-B** a **A-B**

jsou různé

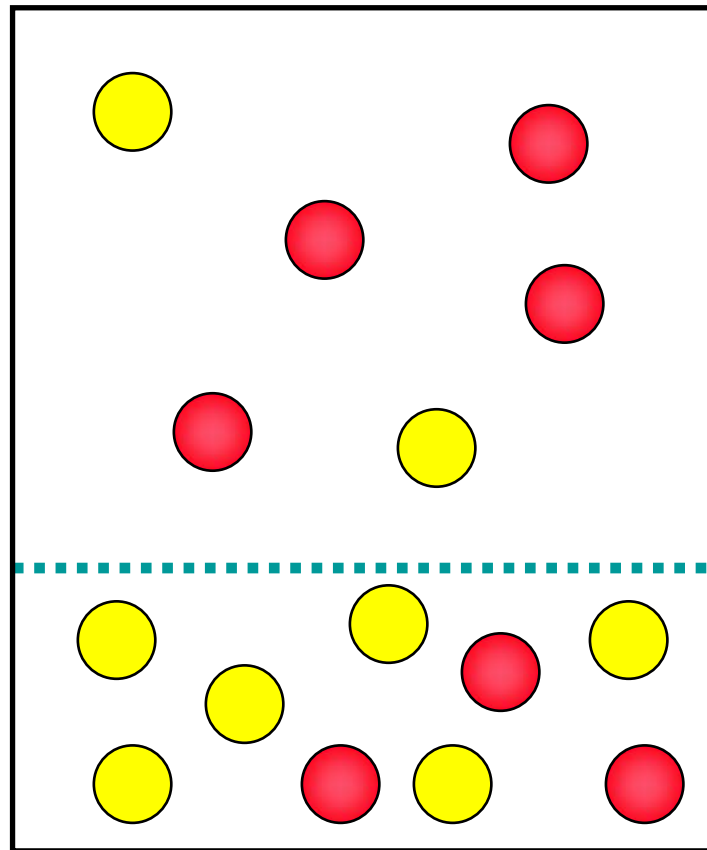
$$\Delta H_{\text{rozp}} \neq 0 \quad \Delta V_{\text{rozp}} \neq 0$$





# Rovnováha $l \leftrightarrow g$ ve směsi dvou kapalin

- Obě fáze jsou směsí **A** a **B**.
- $x_A, x_B$  molární zlomky v l.
- $y_A, y_B$  molární zlomky v g.
- $p_A, p_B$  parciální tlaky v g.

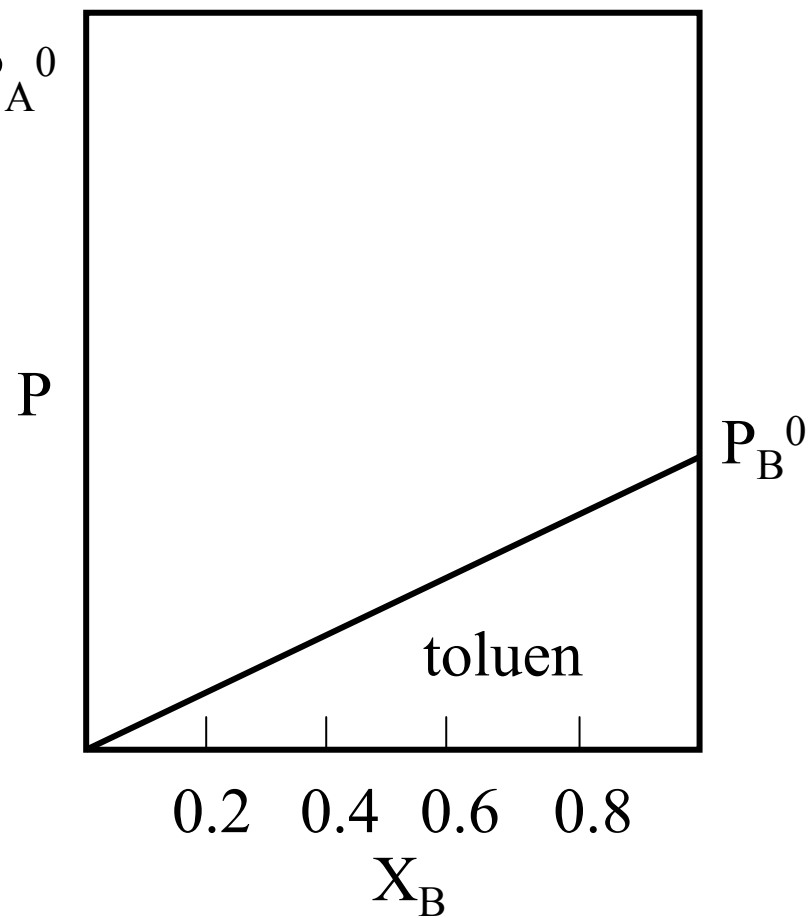
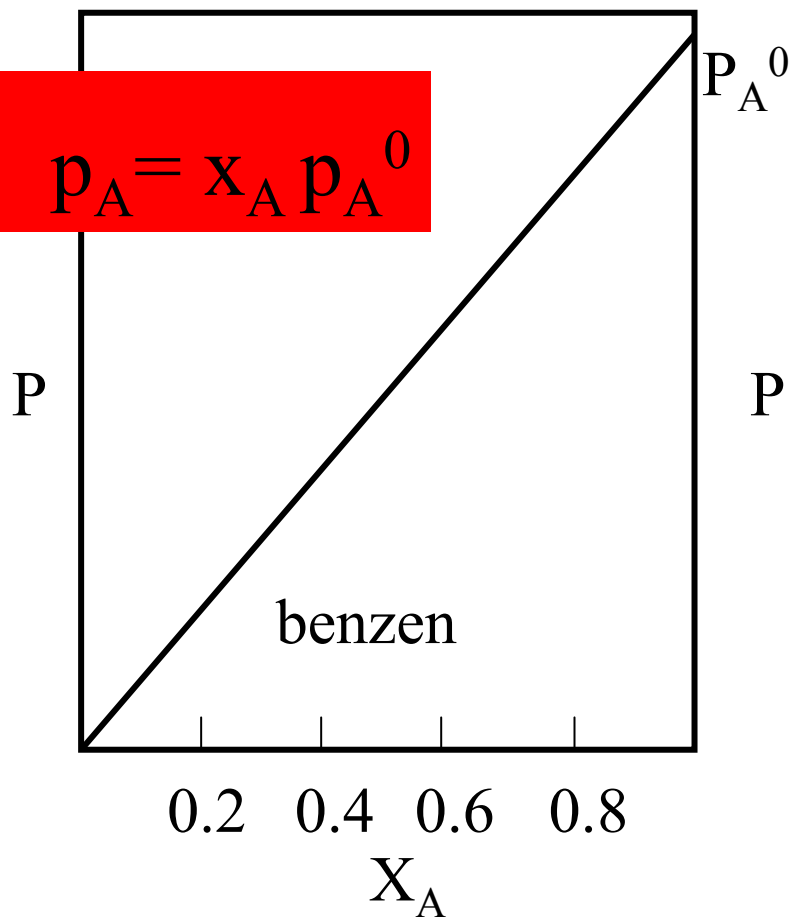


# Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze

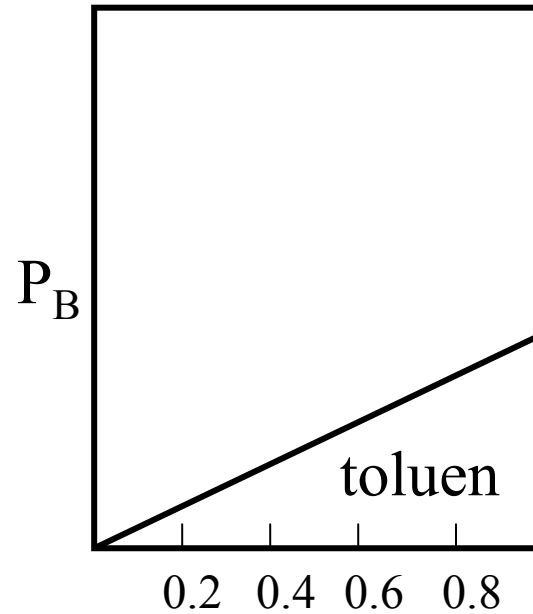
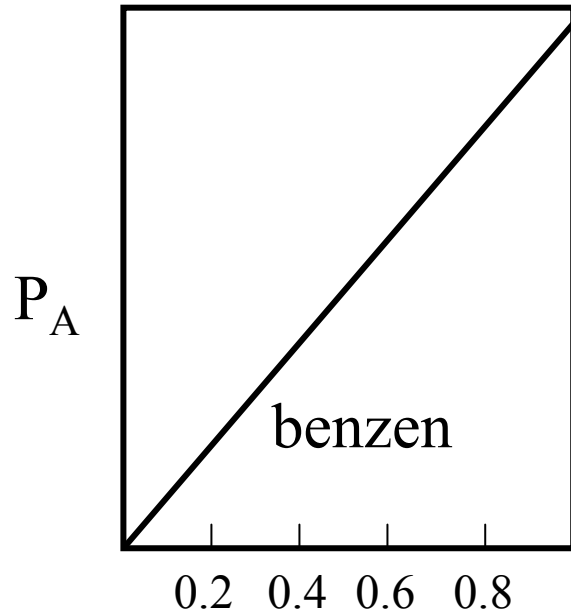
Těkavější složka = vyšší tenze par

Izotermický  $T = \text{konst.}$

Raoult  $p_A = x_A p_A^0$

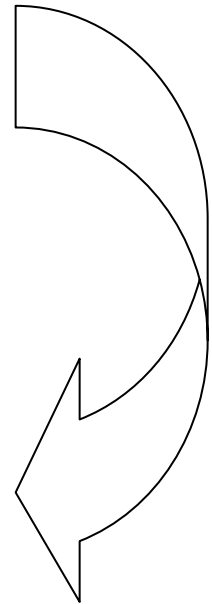
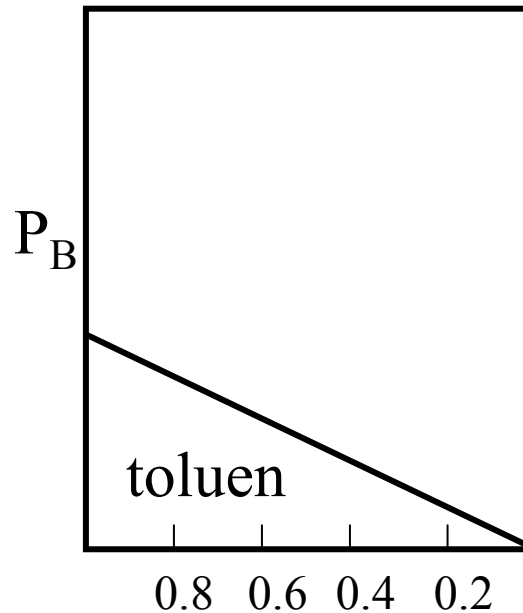


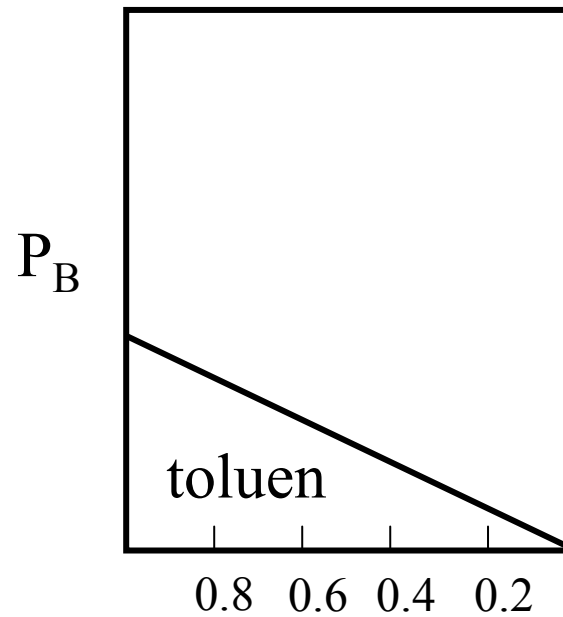
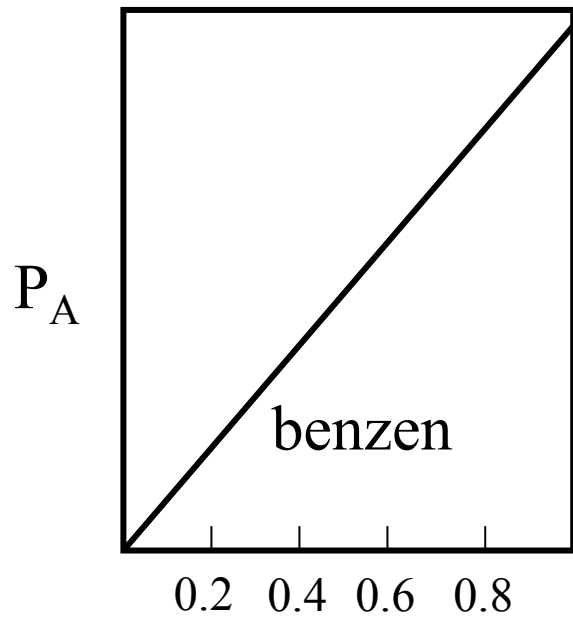
# Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze



$X_i$

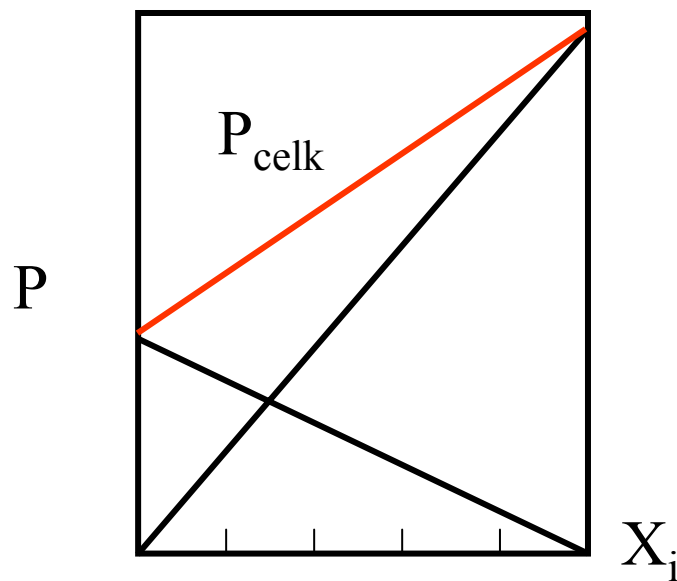
$$X_{\text{benz}} + X_{\text{tol}} = 1$$



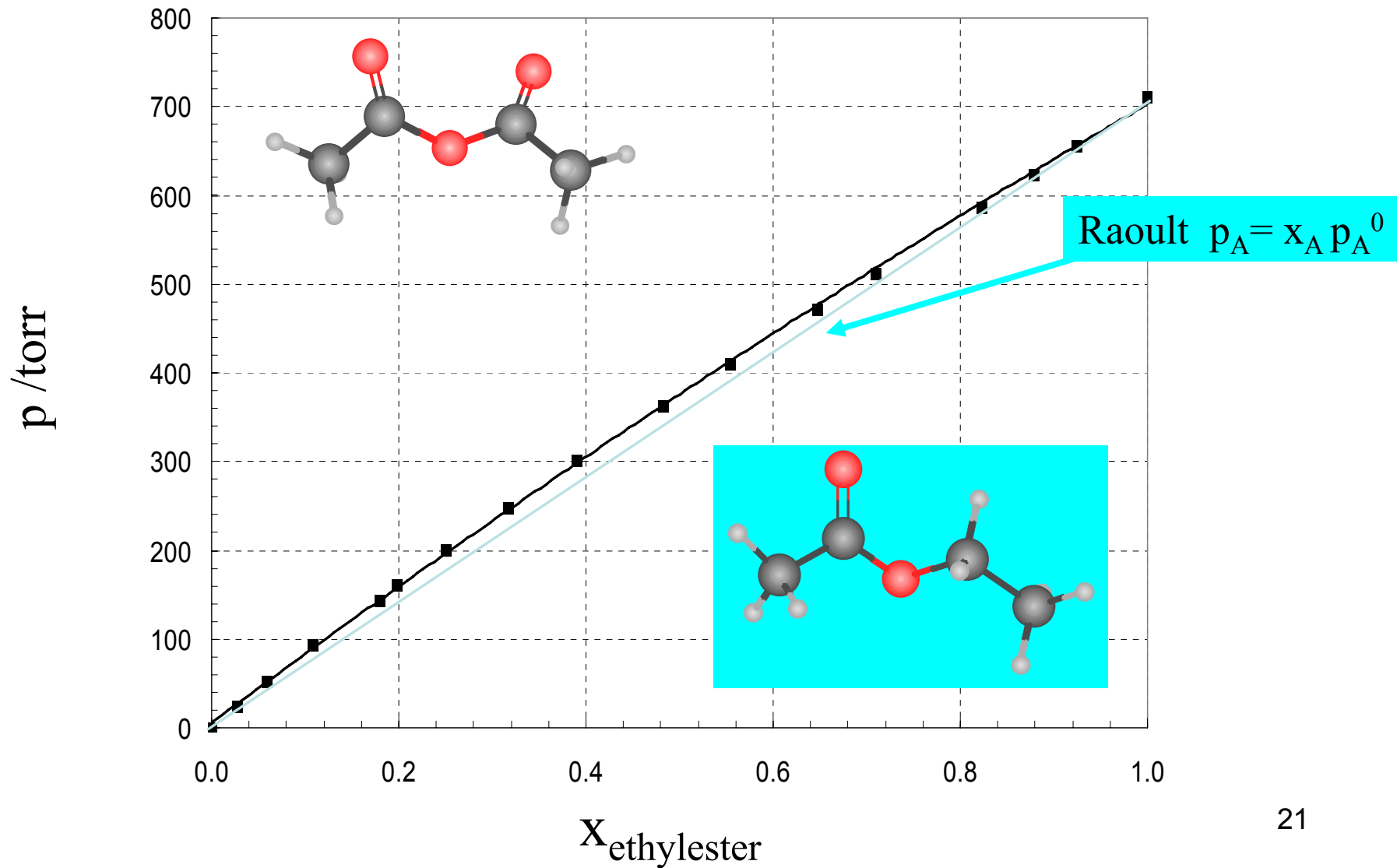


$X_i$

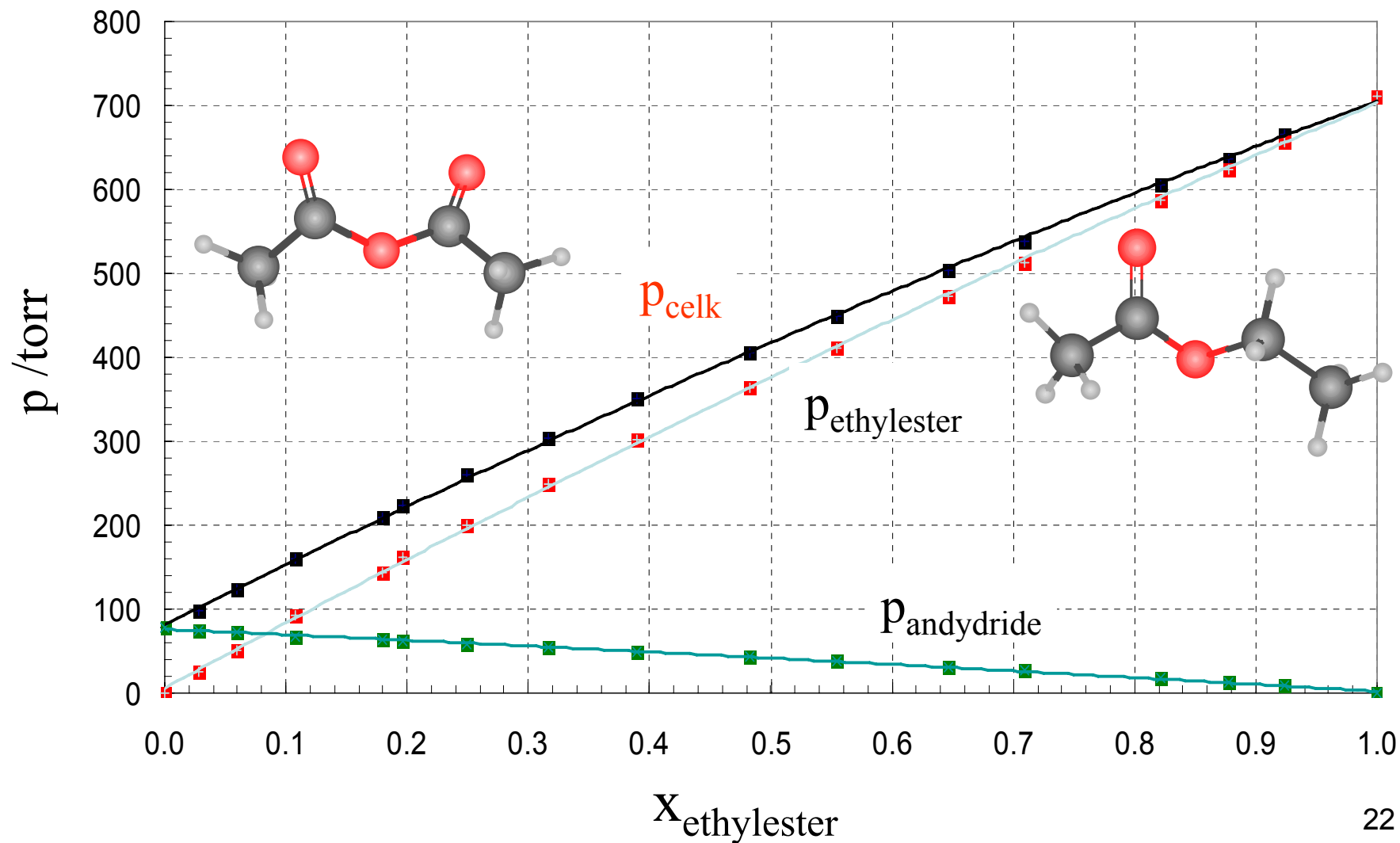
$$P_{\text{benz}} + P_{\text{tol}} = P_{\text{celk}}$$



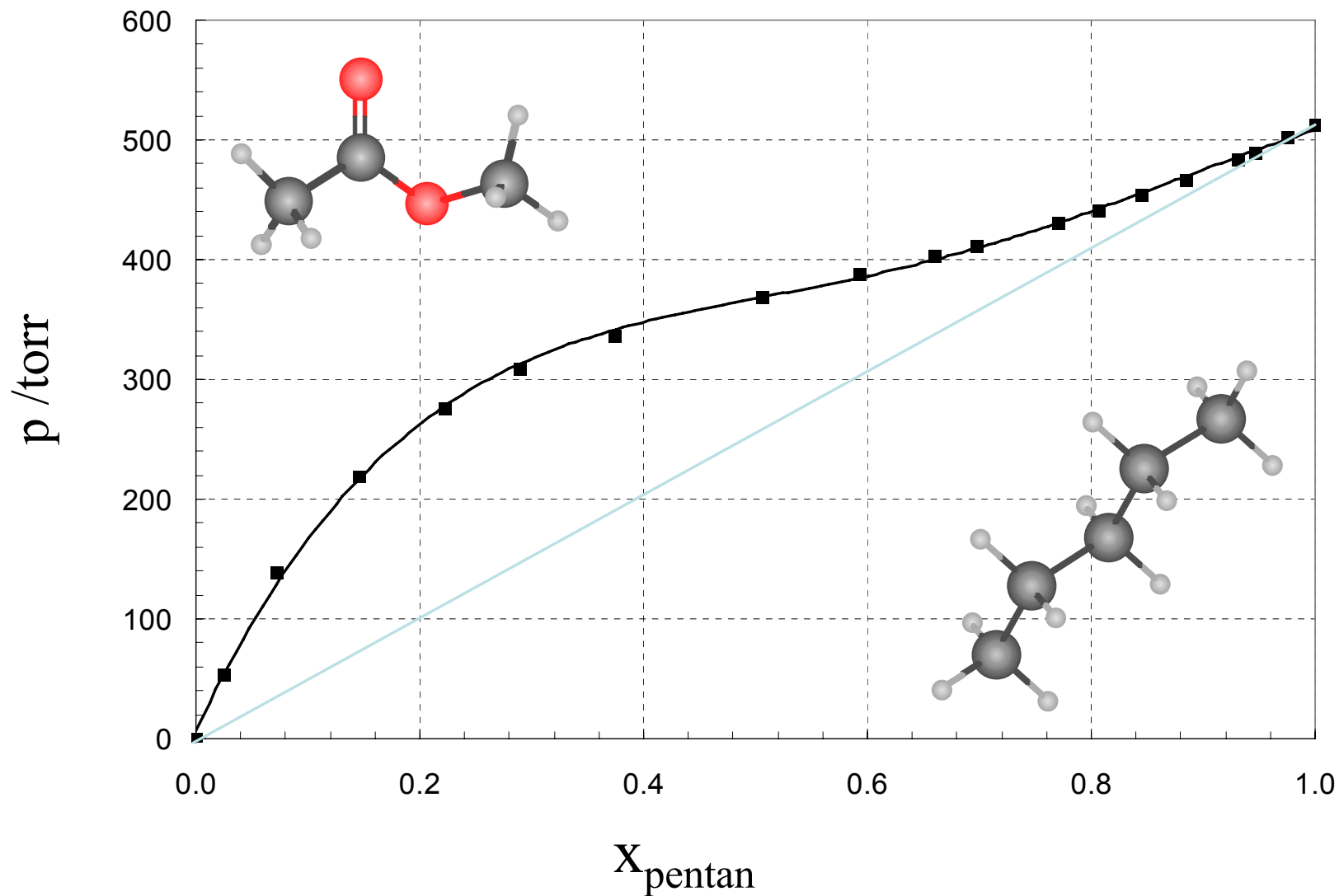
# Ethylester kys. octové v anhydridu kys. octové



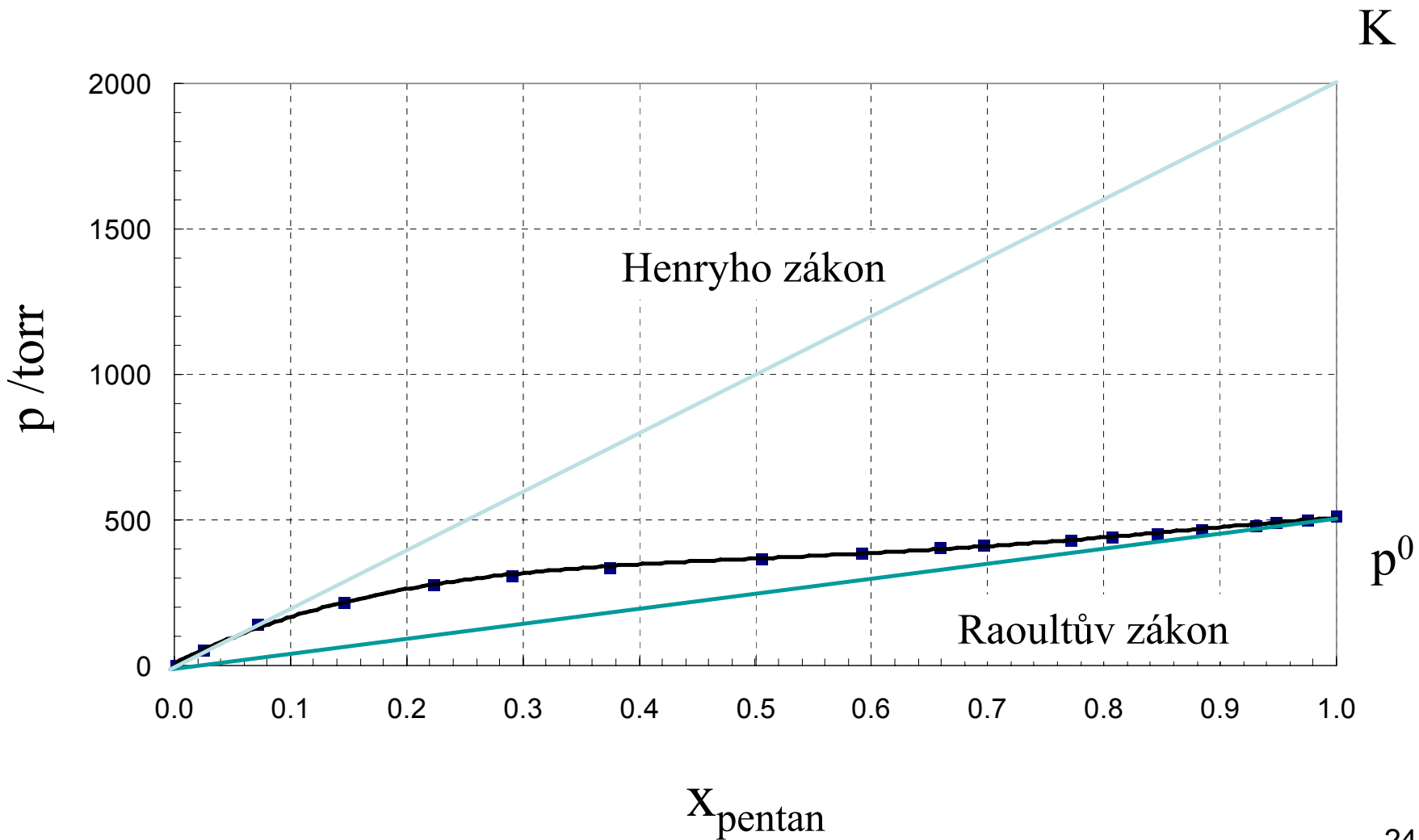
# Ethylester a anhydrid kys. octové



# n-Pentan v methylesteru kys. octové



# Raoultův a Henryho zákon





# Raoultův zákon

Tlak nasycené páry složky nad roztokem se mění lineárně s molárním zlomkem látky v roztoku.

$$p_A = x_A p_A^0$$

Raoultův zákon platí nejpřesněji pro  $x_A \rightarrow 1$

Platí pro chemicky podobné látky

# Henryho zákon

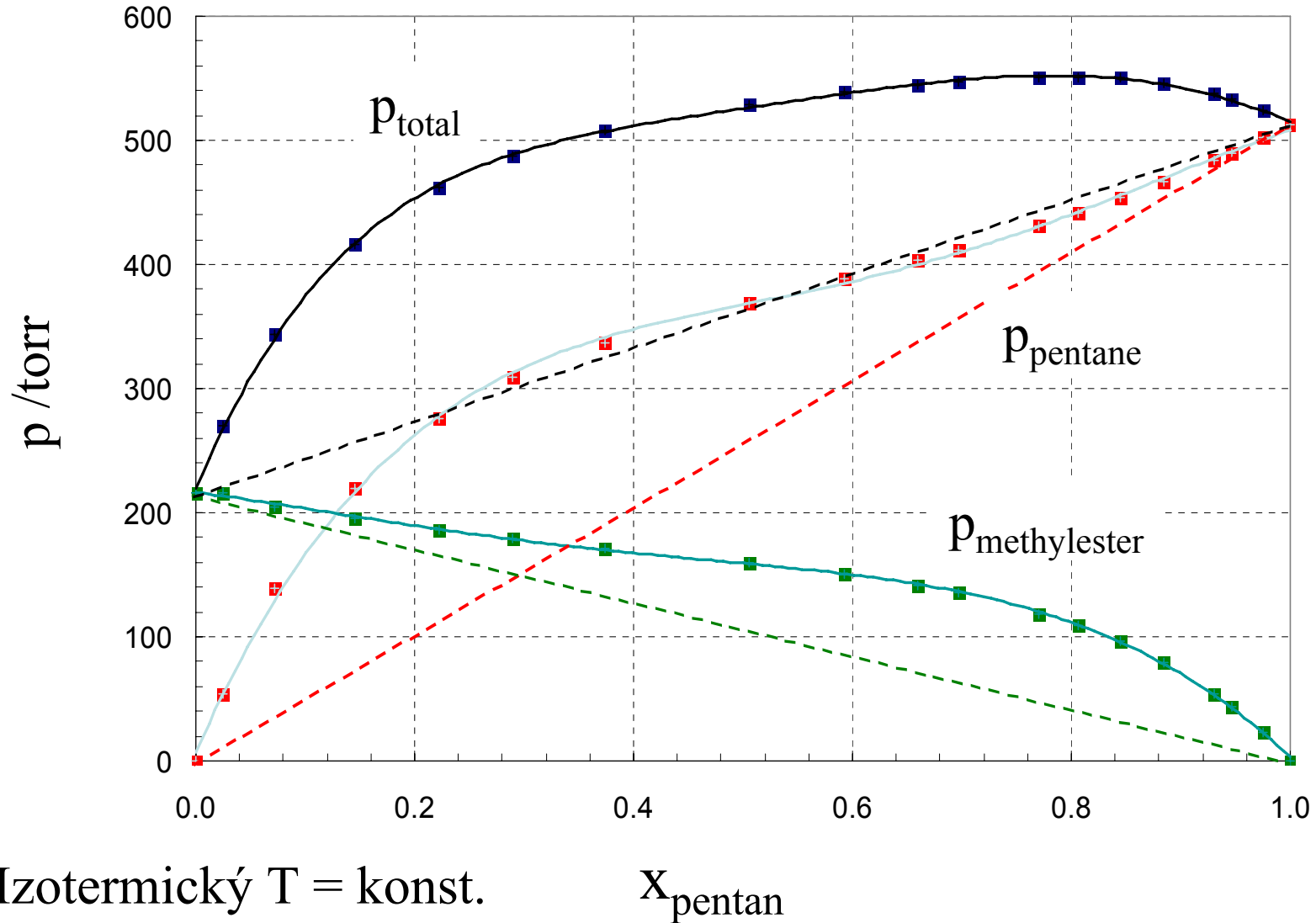
Molární rozpustnost je úměrná parciálnímu tlaku složky and roztokem. Tlak páry složky je úměrný molárnímu zlomku v roztoku.

$$S = k_H p_A \qquad p_A = x_A K_A$$

Henryho zákon platí nejpřesněji pro  $x_A \rightarrow 0$

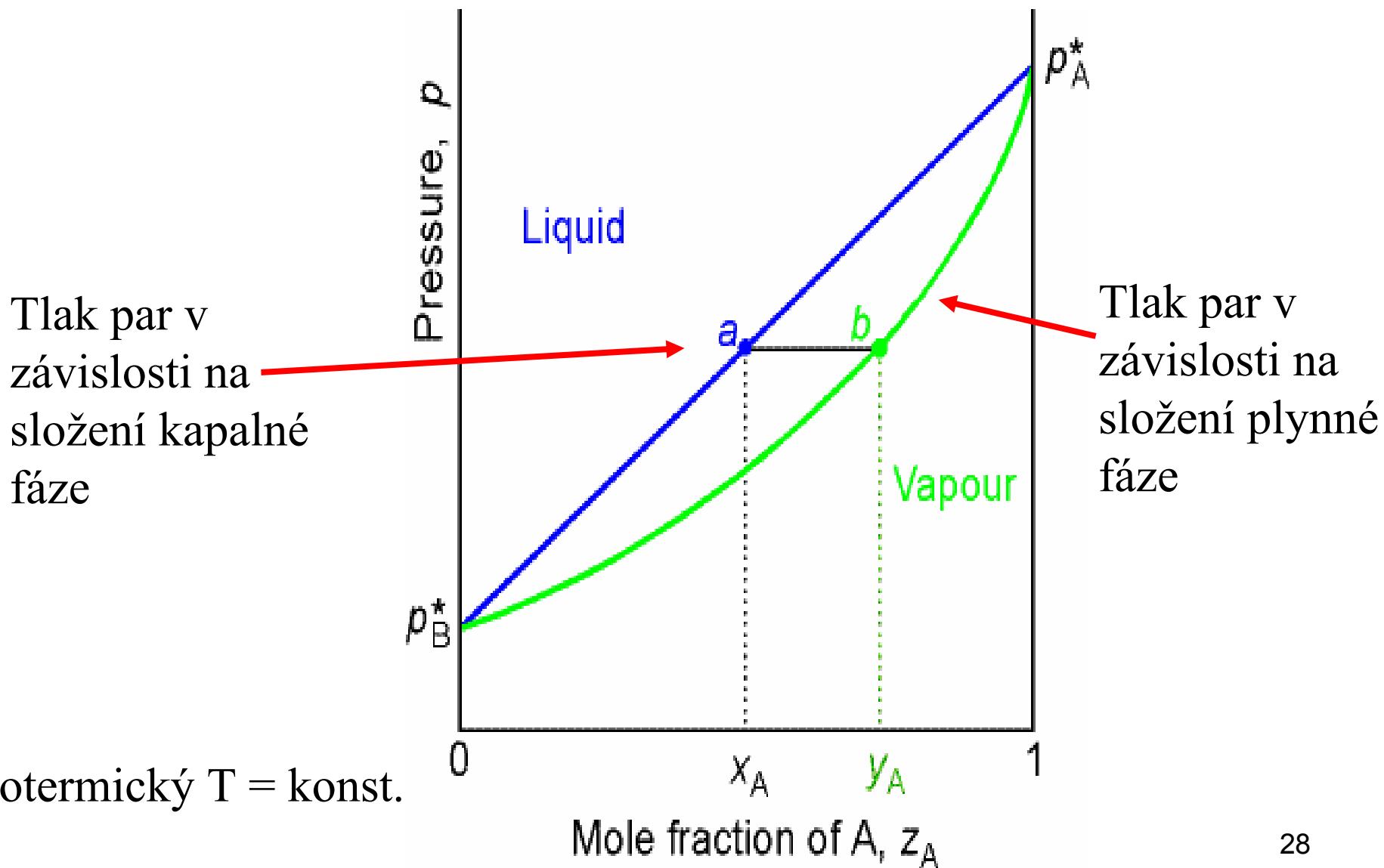
$K_A$  hypotetický tlak par čisté A, kdyby se chovala v čistém stavu stejně jako v nekonečně zředěném roztoku.

# n-Pentan a methylester kys. octové

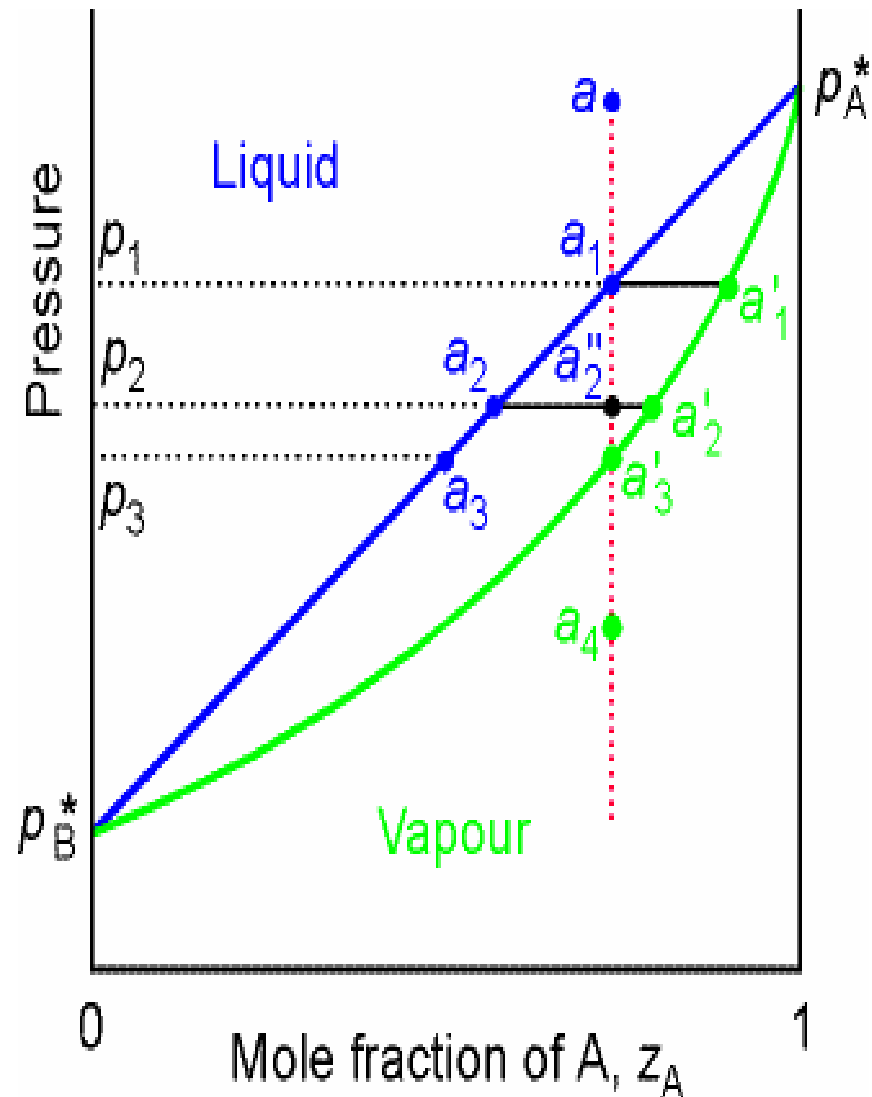


Izotermický  $T = \text{konst.}$

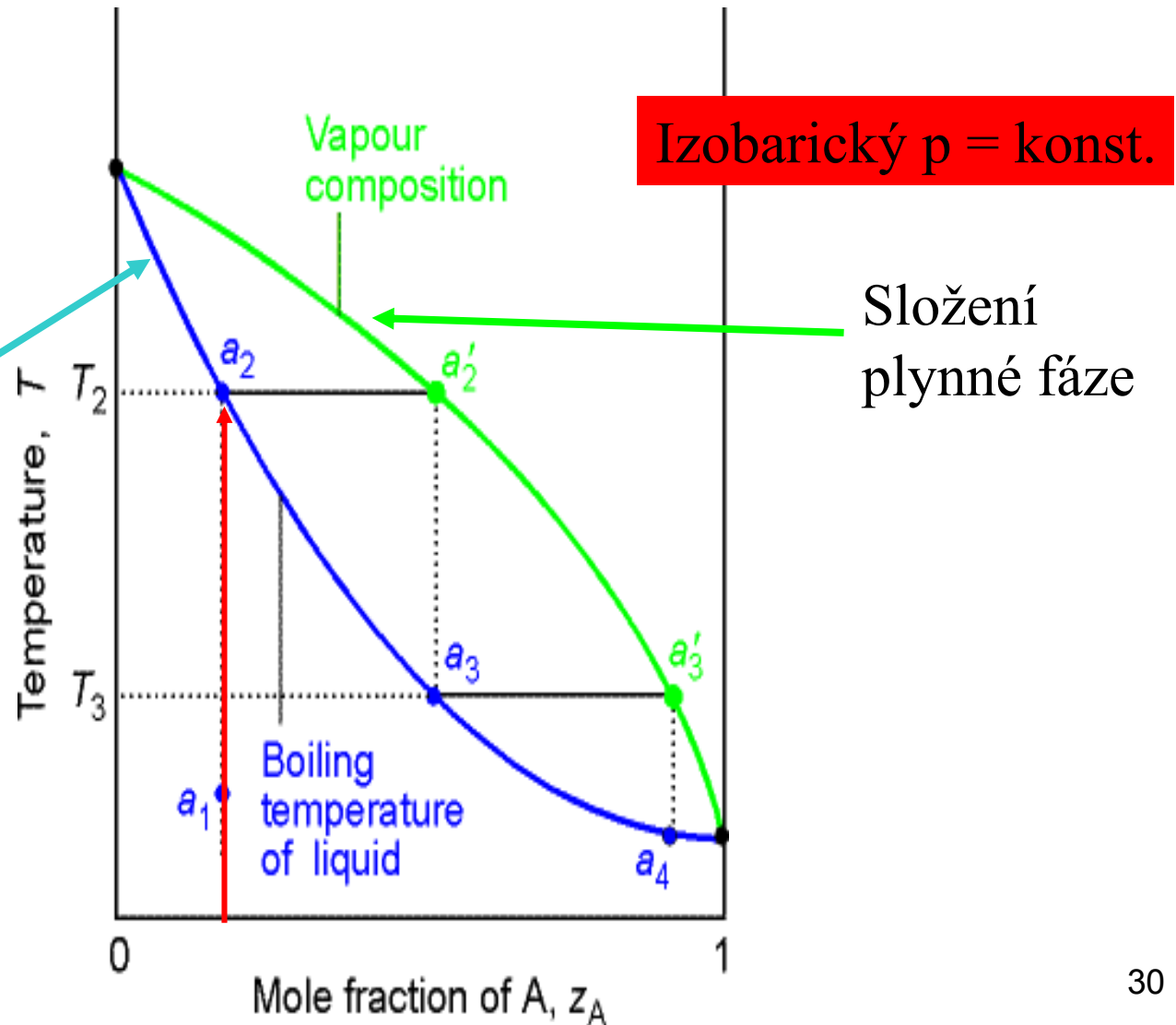
$X_{\text{pentan}}$



# Destilace za konst. T snižováním tlaku

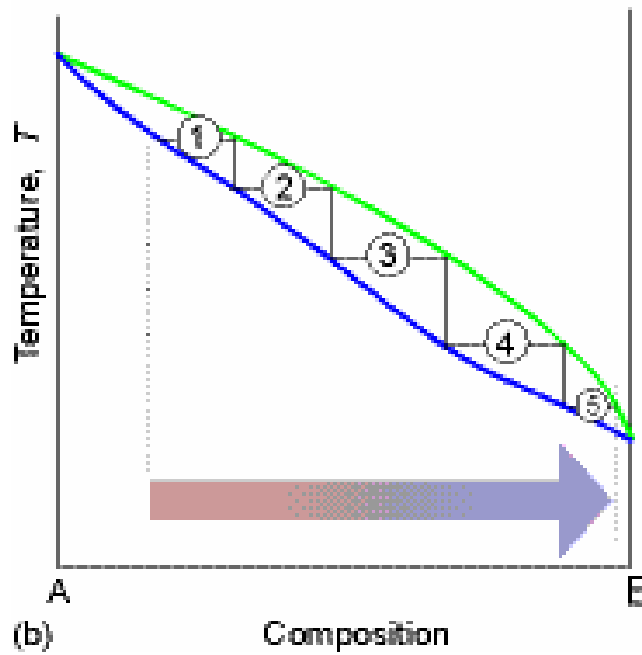
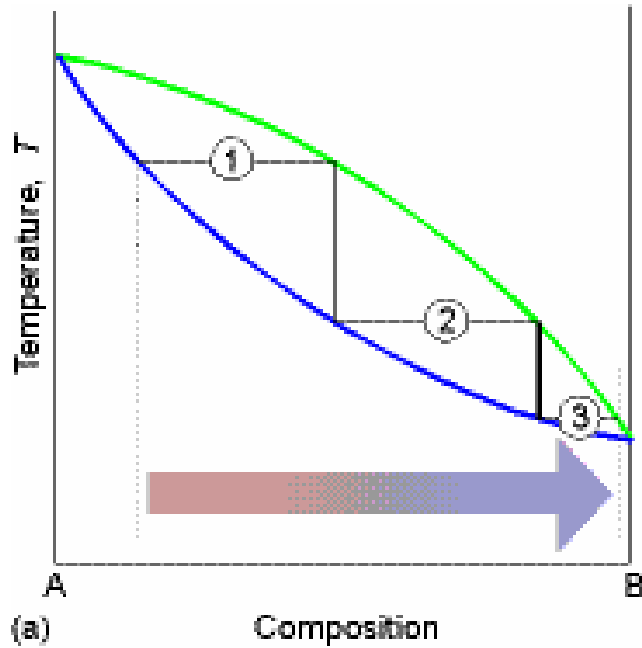


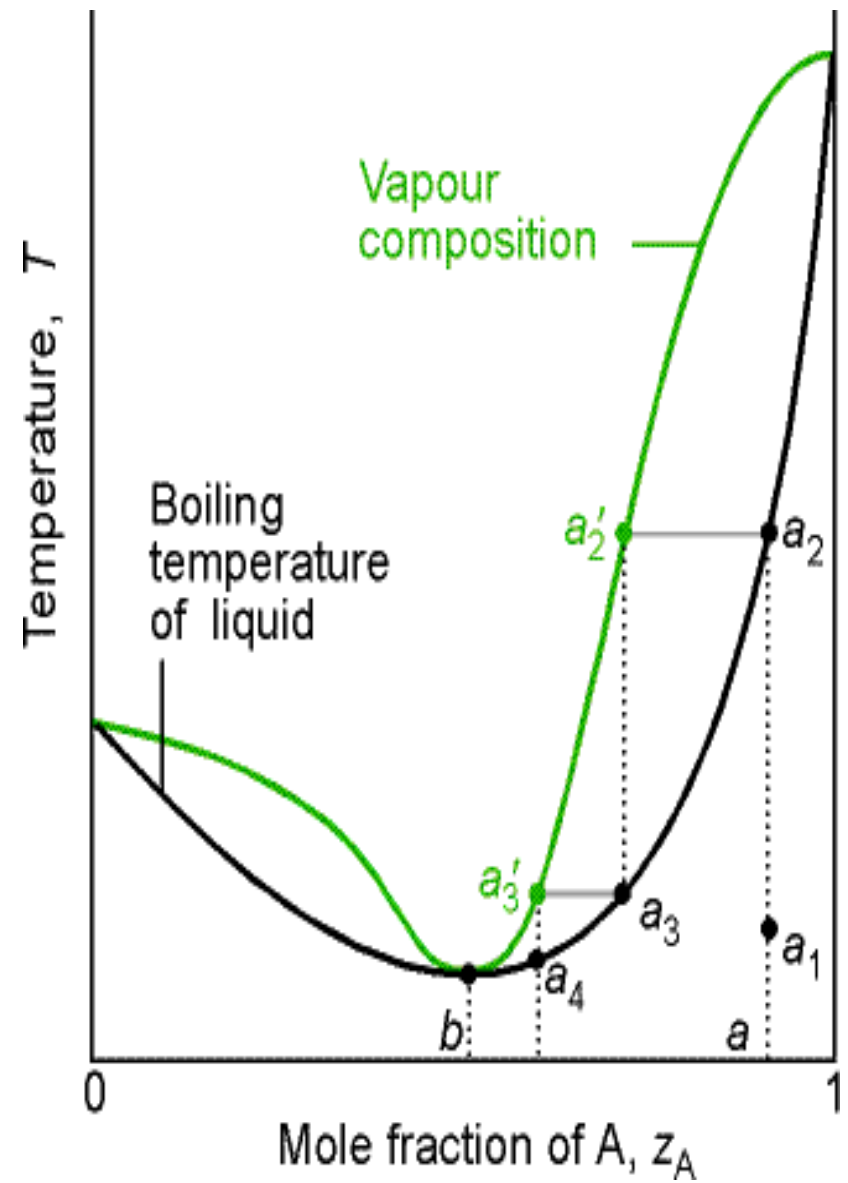
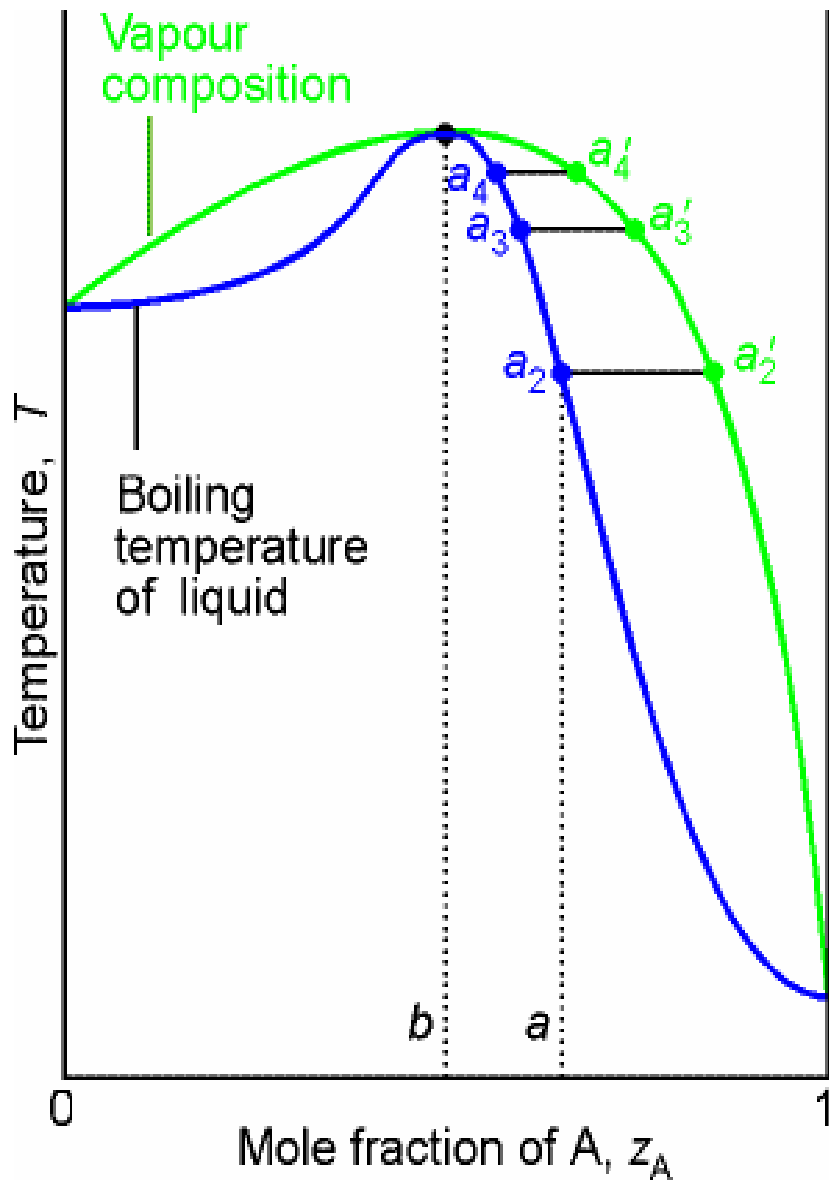
# Destilace za konst. $p$ zvyšováním $T$



Teplota varu v závislosti na složení kapalné fáze

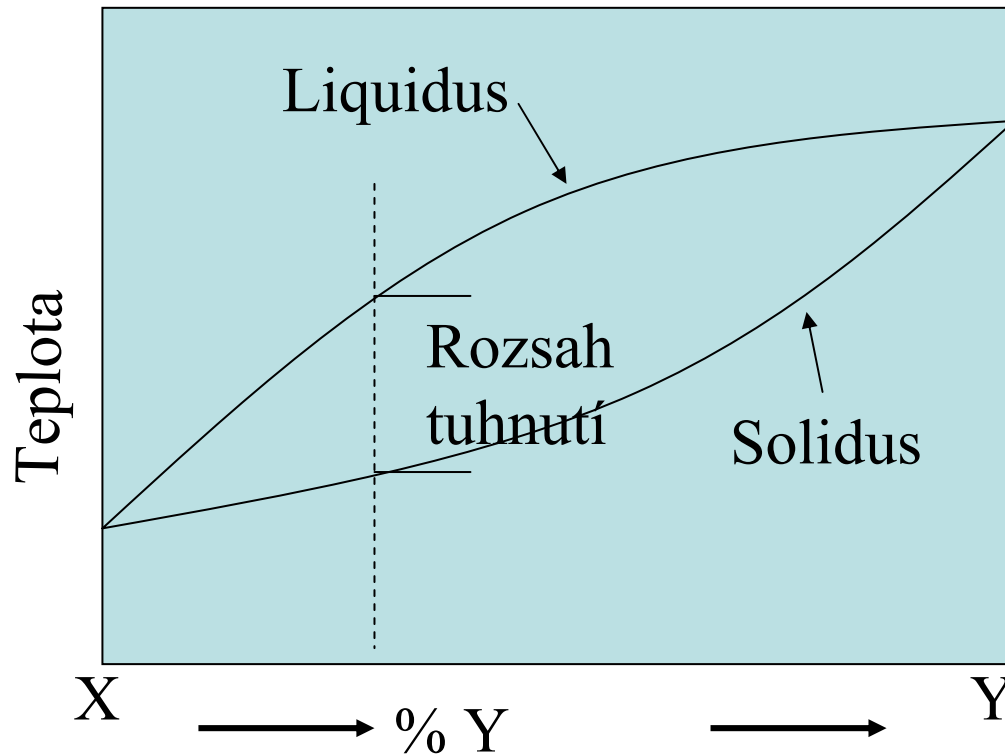
# Frakční destilace



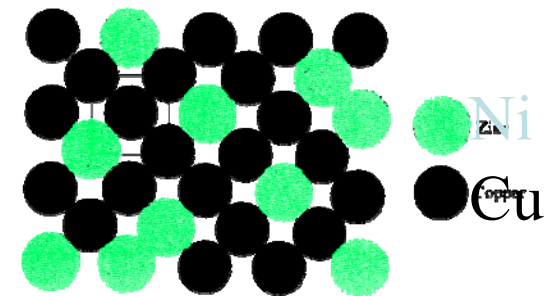




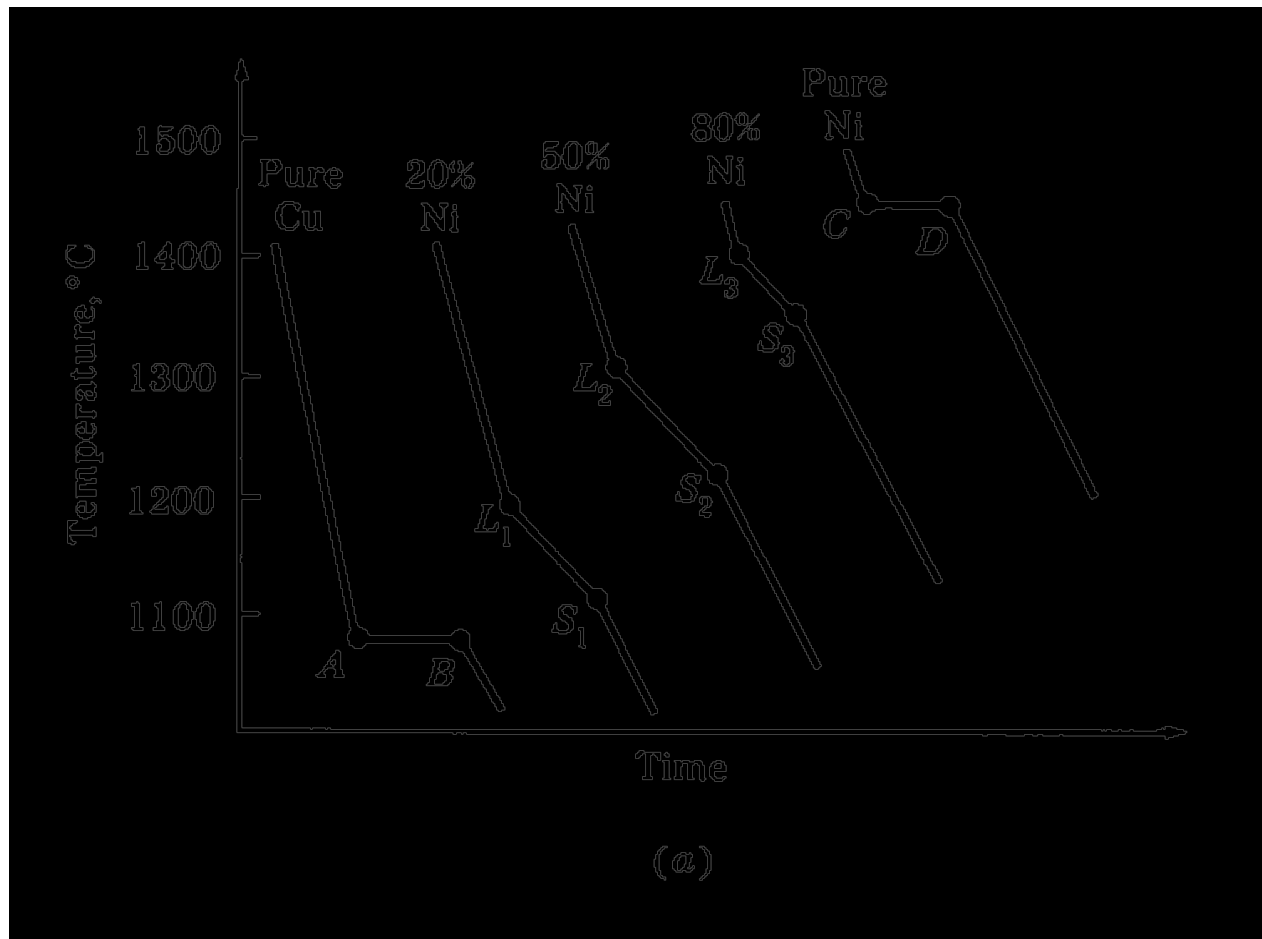
# Dvě složky dokonale mísitelní v (l) i (s)



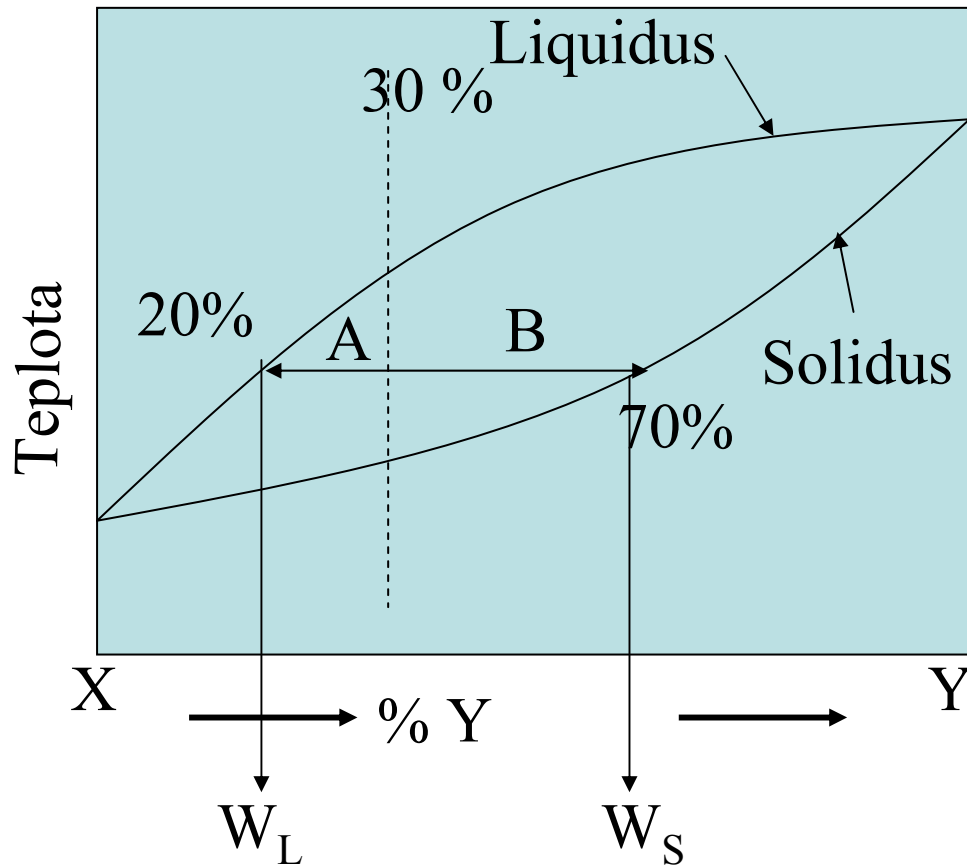
Substituční slitina



# Křivky tuhnutí



# Pákové pravidlo



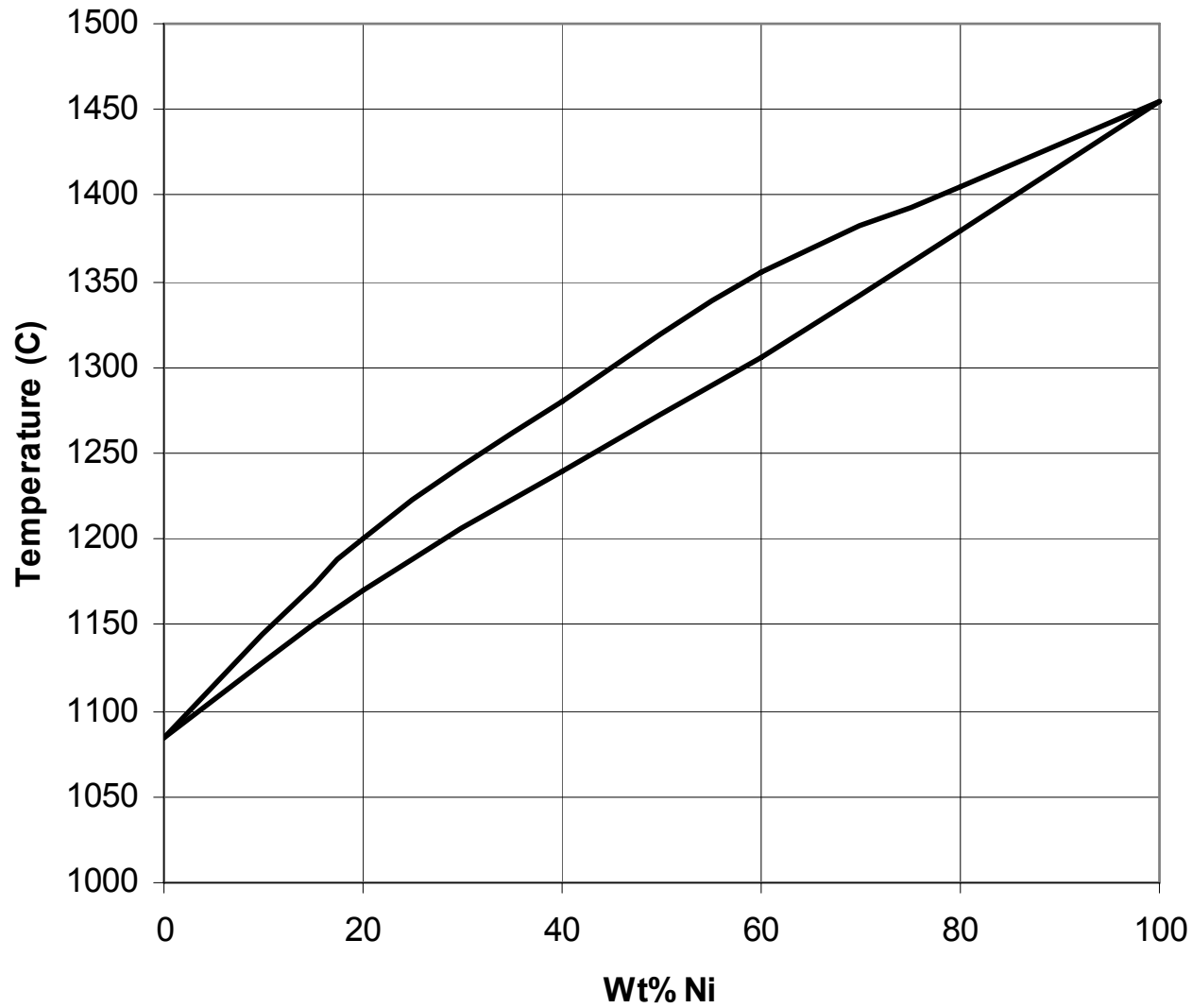
$$W_S = A / (A + B)$$

$$\%W_S = \frac{30 - 20}{70 - 20} * 100$$

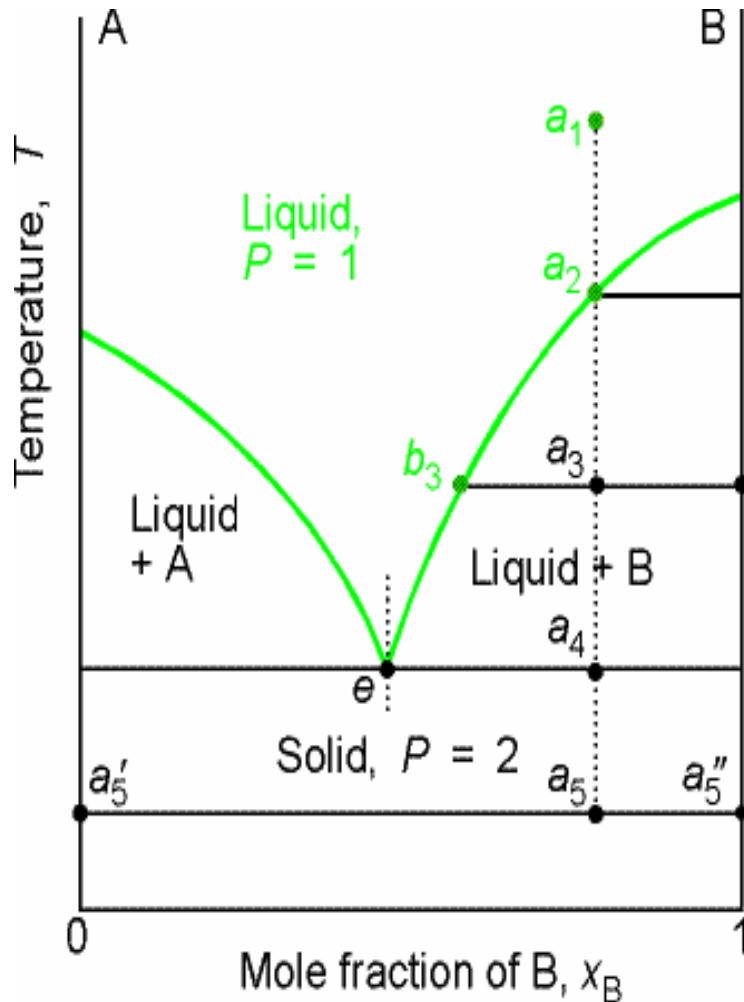
$$W_L = B / (A + B)$$

$$\%W_L = \frac{70 - 30}{70 - 20} * 100$$

## Equilibrium Phase Diagram - Cu-Ni



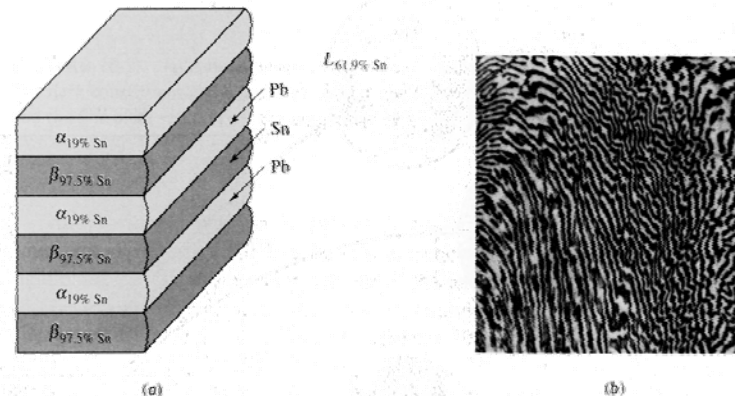
# Dvě složky dokonale mísitelní v (l) a dokonale nemísitelné v (s)

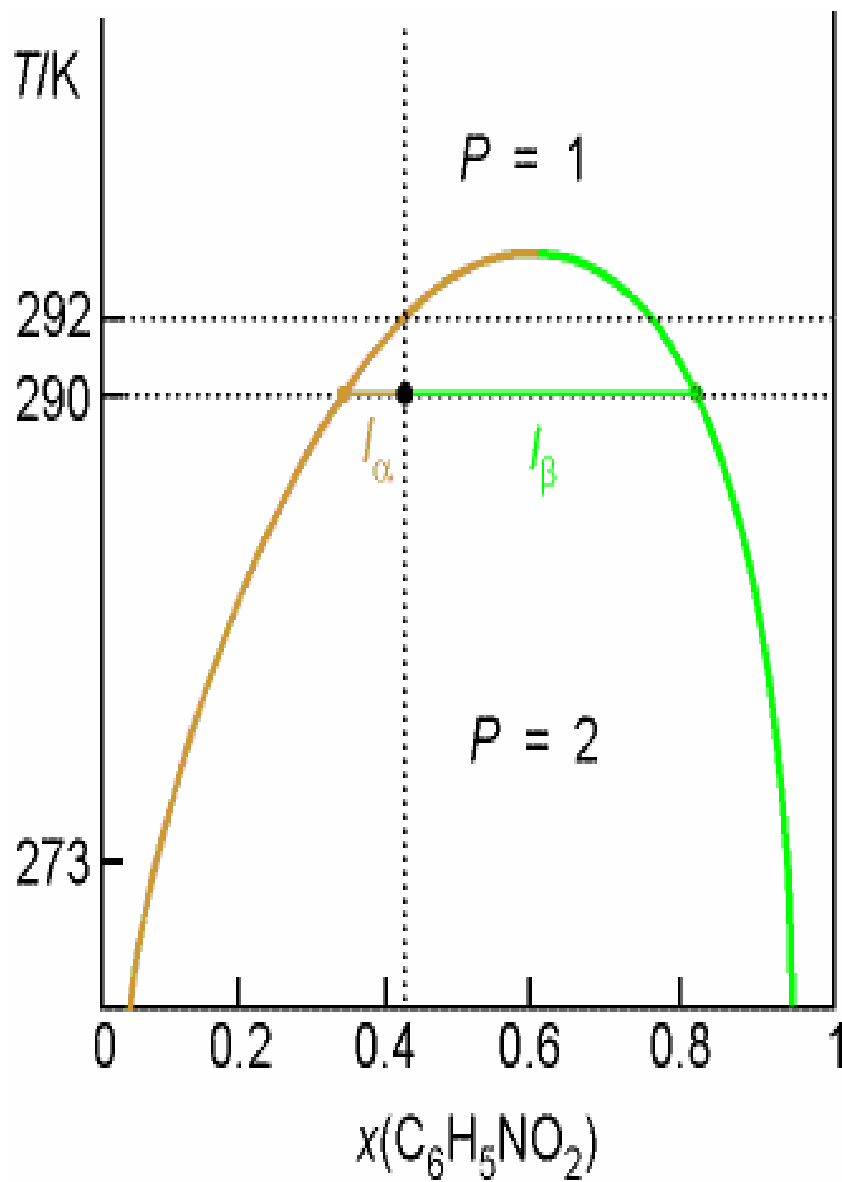


Eutektikum

Při eutektickém složení taje směs při nejnižší teplotě přímo na kapalinu

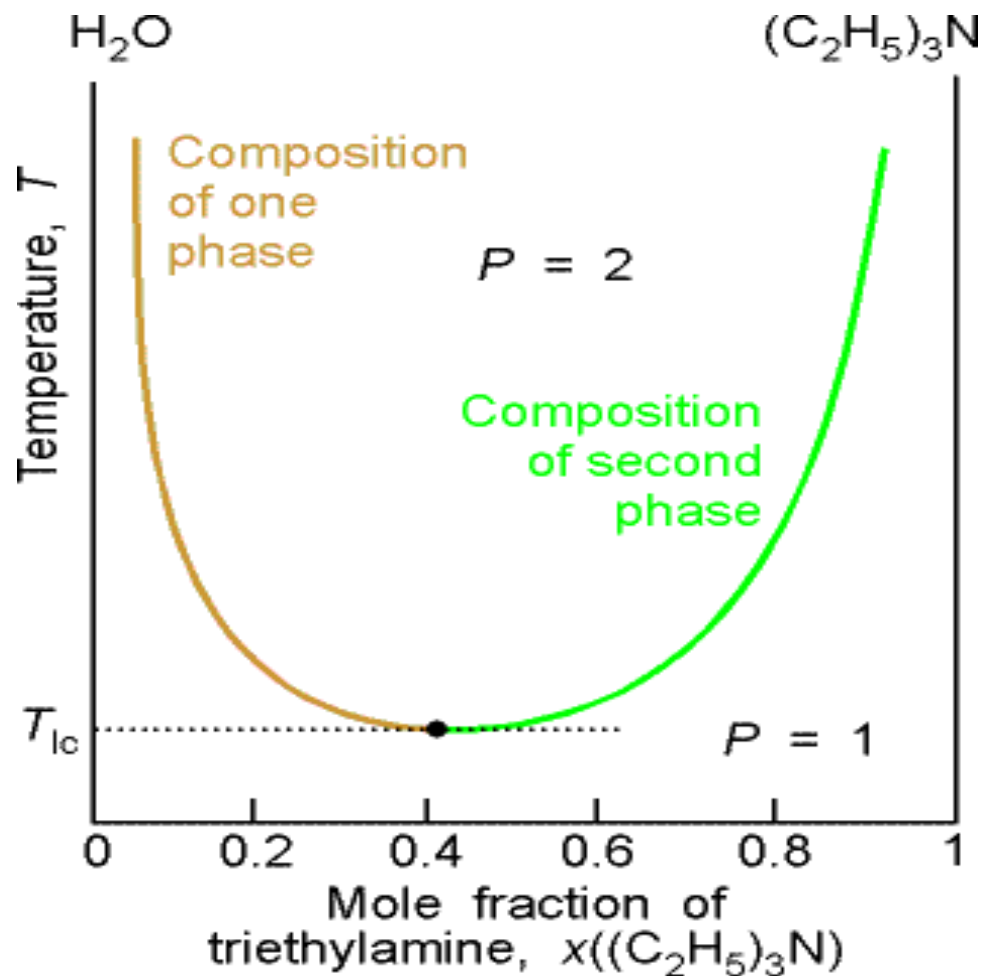
Pb-Sn pájka taje při 183 °C, cín 232 °C a olovo 328 °C





Omezeně mísitelné kapaliny  
Hexan- nitrobenzen

Horní kritická teplota



Omezeně mísitelné kapaliny  
Voda - triethylamin

Dolní kritická teplota

