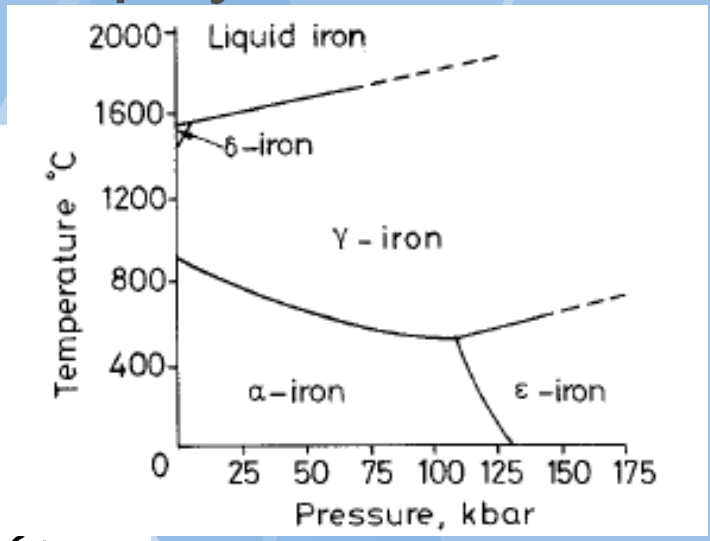
Rovnováha v jednosložkové a binární soustavě

Obecné odvození Clausius-Clapeyronova rovnice



Taylorův rozvoj

Na ploše $G^g(T,p)$:

$$G(T,p)^g = (\mu^g) = G^g(T_0,p_0) + \left(\frac{\partial G^g}{\partial p}\right)_T dp' + \left(\frac{\partial G^g}{\partial T}\right)_p \cdot dT' + \dots$$

Na ploše $G^l(T,p)$:

$$G(T,p)^l = \mu^l = G^l(T_0,p_0) + \left(\frac{\partial G^l}{\partial p}\right)_T dp'' + \left(\frac{\partial G^l}{\partial T}\right)_p \cdot dT'' + \dots$$

Jestliže $[T_0, p_0]$ leží na průnikové křivce G^l a G^g a nový bod $[T,p]$ leží také na ní, platí:

$$G^g(T,p) = G^l(T,p);\ G^g(T_0,p_0) = G^l(T_0,p_0);\ \underbrace{dp' = dp''}_{=dp},\ \underbrace{dT' = dT''}_{=dT}$$

Pak (13)-(14) dá:

$$\left(\frac{\partial G^g}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G^g}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial G^l}{\partial T}\right)_p dp + \left(\frac{\partial G^l}{\partial p}\right)_T dT$$

po úpravách

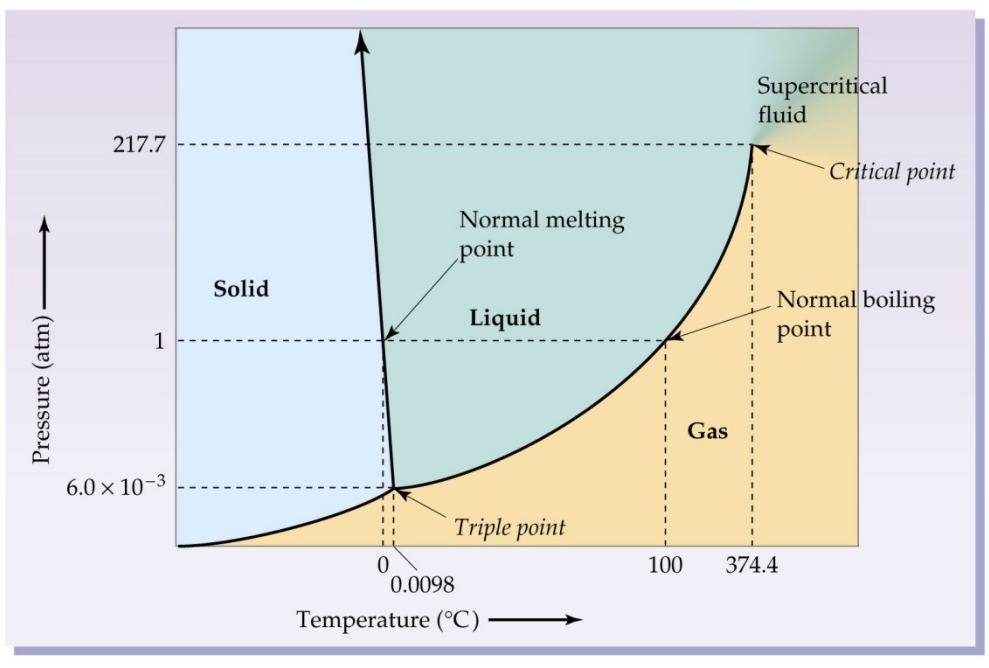
obecná C.C. r-ce

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial G^g}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G^l}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial G^g}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial G^l}{\partial p}\right)_T} = \frac{S^g - S^l}{V^g - V^l} = \frac{\Delta S_m^{g\to l}}{\Delta V_m^{g\to l}} = \frac{\Delta H^{g\to l}}{T\,\Delta V_m^{g\to l}}}$$

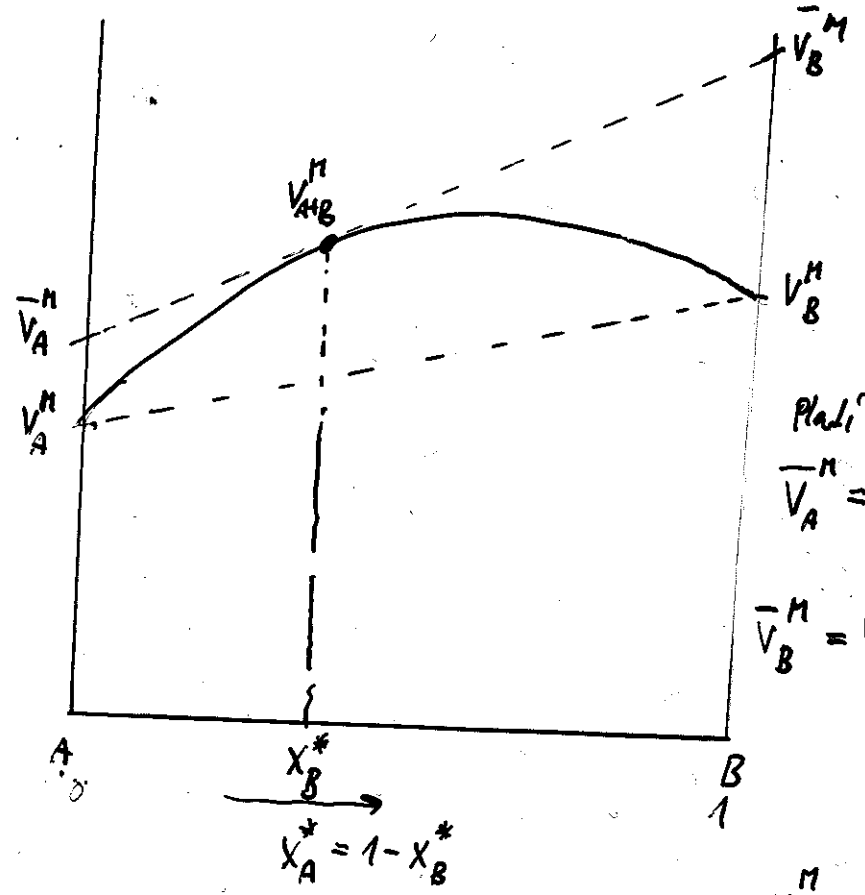
- platí obecně pro jakýkoliv fázový přechod

Apl. na id. plyn (zanedbání V_m kond. fáze + stavová rovnice):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{výp}}{RT^2} \quad \Rightarrow \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \cdot \frac{\Delta H_{výp}}{R}$$



Parciální veličiny



$$V_{A+B}^M = x_A^* \cdot \bar{V}_A^M + x_B^* \cdot \bar{V}_B^M$$

Platí:

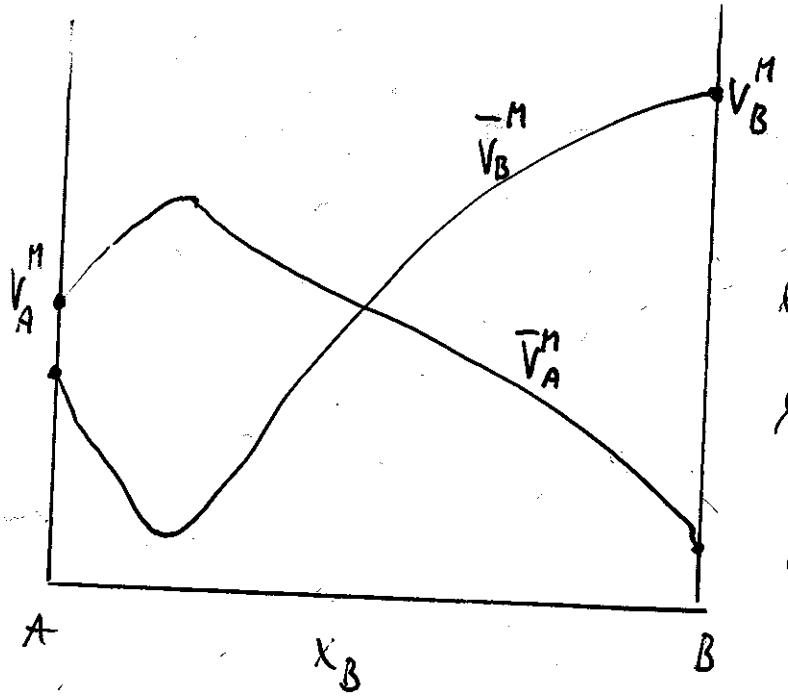
$$\bar{V}_A^M = V_{A+B}^M + \left(\frac{dV_{A+B}^M}{dx_B}\right) \cdot x_B^*$$

$$\bar{V}_B^M = V_{A+B}^M + \left(\frac{dV_{A+B}}{dx_B}\right) \cdot x_A^*$$

$$V_{A+B}^M = x_A^* \cdot \bar{V}_A^M + x_B^* \cdot \bar{V}_B^M$$

Realný parciální objem H2O-etanol

$$V^{M}_{A+B} = x^{*}_{A} \cdot \bar{V}^{M}_{A} + x^{*}_{B} \cdot \bar{V}^{M}_{B}$$



Gibbsova Duhemova rovnice

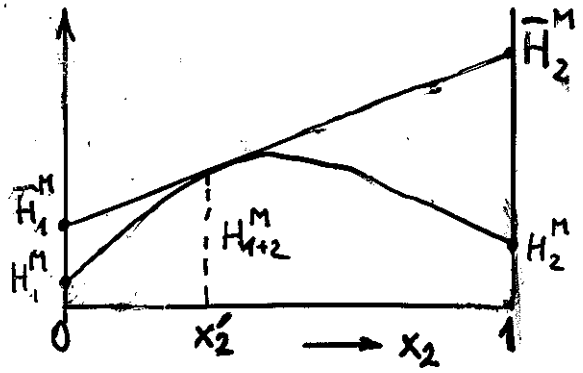
$$\emptyset = \sum_{i} x_i \, dV^{m}_{i} =$$

$$\emptyset = x^{*}_{A} \cdot dV^{m}_{A} + x^{*}_{B} \cdot dV^{m}_{B}$$

Odvození Atkins kap. 8.1 vyd. 1982

Parciální hodnoty TD funkcí

Vztah parciálních a integrálních molárních veličin:



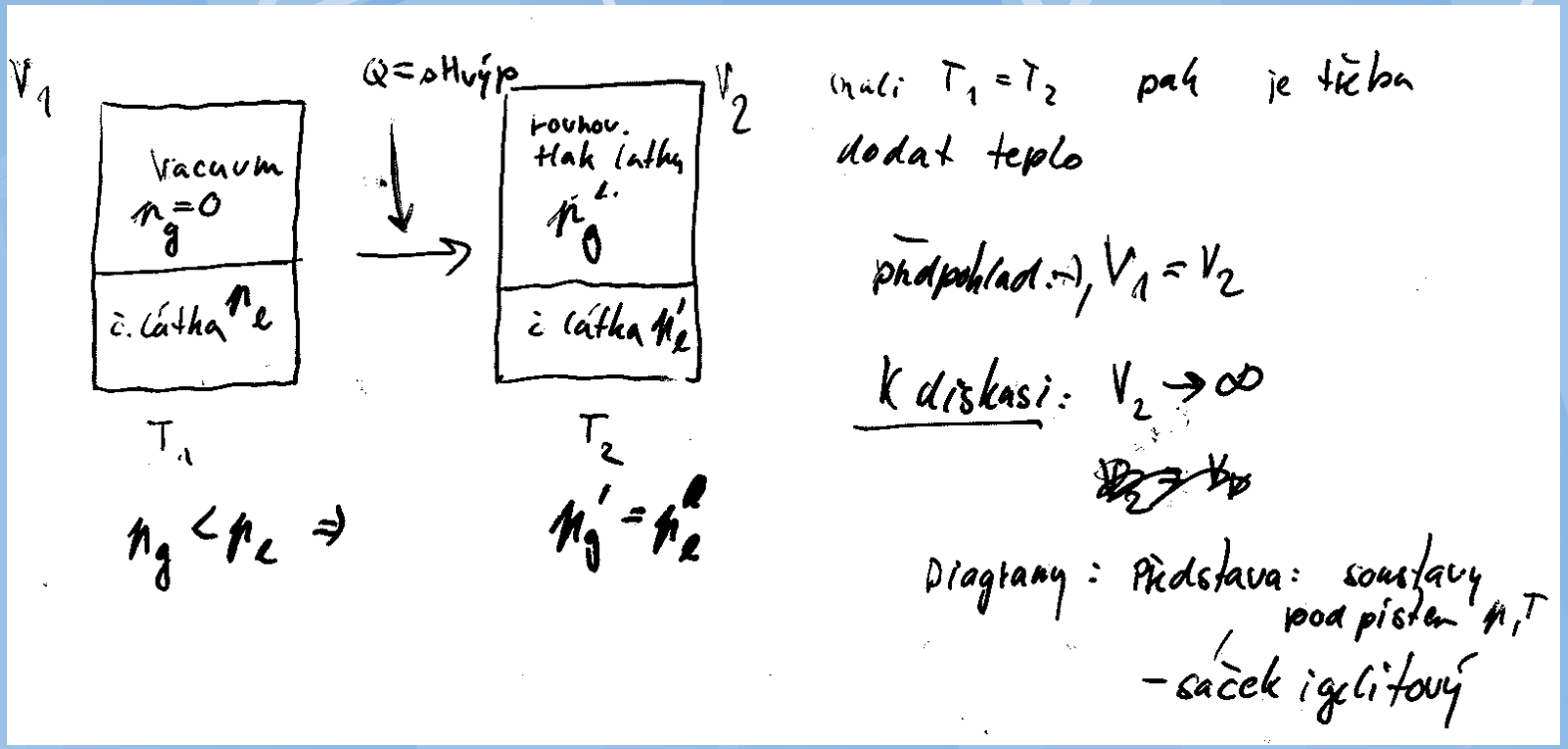
$$\bar{H}_1^M = H_{1+2}^M + \left(\frac{dH_{1+2}^M}{dx_2}\right) \cdot x_2'$$

$$\bar{H}_2^M = H_{1+2}^M + \left(\frac{dH_{1+2}^M}{dx_2}\right) \cdot x_1'$$

$$H_{1+2}^M = x_1' \cdot \bar{H}_1^M + x_2' \cdot \bar{H}_2^M$$

platí i pro další TF: U, G, A, S
a též i jejich molární hodnoty

Tlak par nad jednosložkovou soustavou - odpaření



Chceme $T_1 = T_2$ pak je třeba dodat teplo

předpoklad: $V_1 = V_2$

K diskusi: $V_2 \to \infty$

~~$V_2 \to V_0$~~

Diagramy: Představa: soustava pod pístem n, T

– sáček igelitový

Magnetický příspěvek

$G^{s(maga.)} = G^{nemag} + G^{mag}$

Hillert & Jarl

$G^{mag} = RT \cdot \ln(\beta_0 + 1) \cdot g(\tau)$

$\tau = \frac{T}{T^*}$ $\quad T^* = T_N$ nebo $= T_C$

Neelova T Curie T

β_0 ..... mag. moment

Chemický potenciál

= je totéž co parciální molární Gibbsova energie.

$$\mu_A = \overline{G}_A = \left(\frac{\partial G_{calk}}{\partial n_A}\right)_{T,n,n_{i\neq A}} \overset{\cdot\frac{1}{n_c}}{=} \left(\frac{\partial G^m_{calk}}{\partial x_A}\right)_{T,n,x_{i\neq A}} \qquad (*)$$

Aplikace:

a) Čistá látka:

$$\mu^j_A = G^m_{Aj}$$ (m ← molární; j ← struktura fáze j)

b) Směs id. plynů:

$$G^{calk}_m = \sum_i x_i G^\circ_i + T\cdot\Delta S_{mix} = \sum_i x_i G^\circ_i + RT\cdot\sum_i x_i \ln x_i$$

viz klasická termodynamika

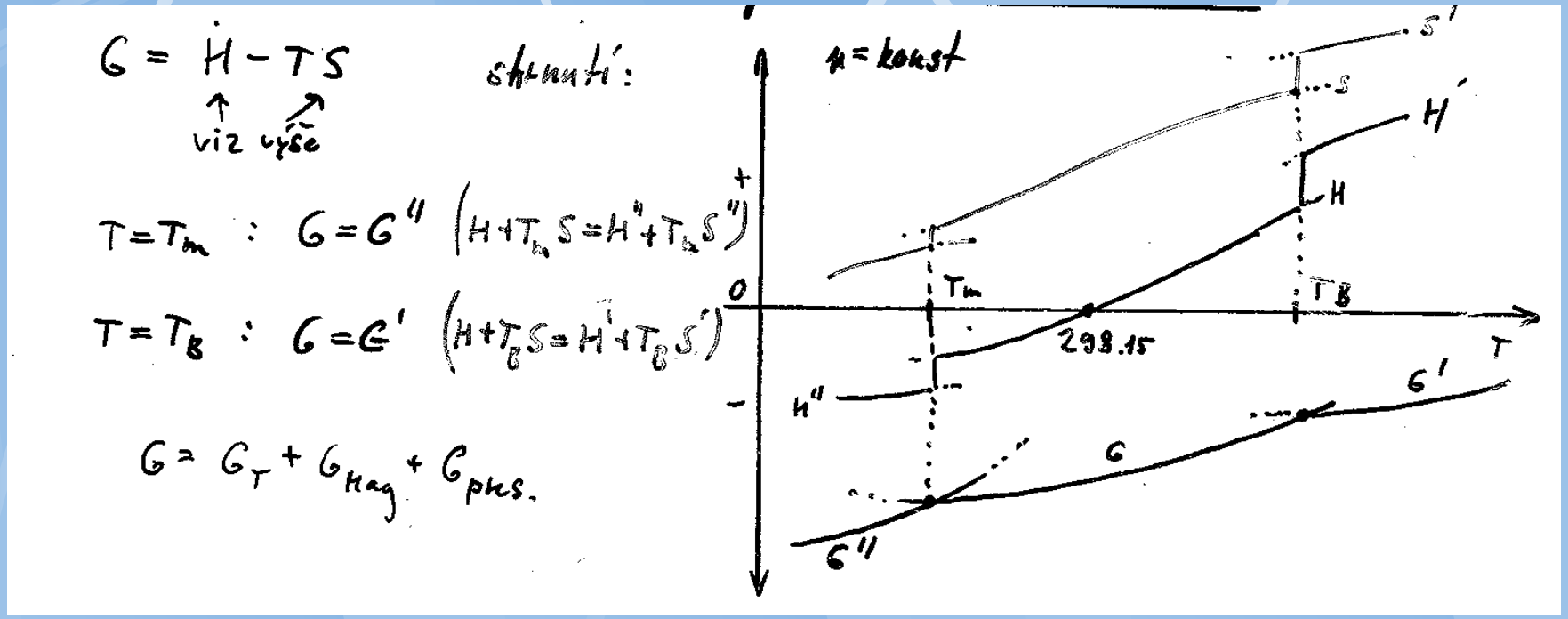
dle vztahu (*)

$$\mu^g_A = \mu^\circ_A + RT \ln x_A \qquad x_A = \frac{n_A}{n_c}$$

c) Neideální směs $\qquad a_A = f_A \cdot x_A$

$$\mu^j_A = \mu^\circ_A + RT \ln f_A \cdot x_A$$

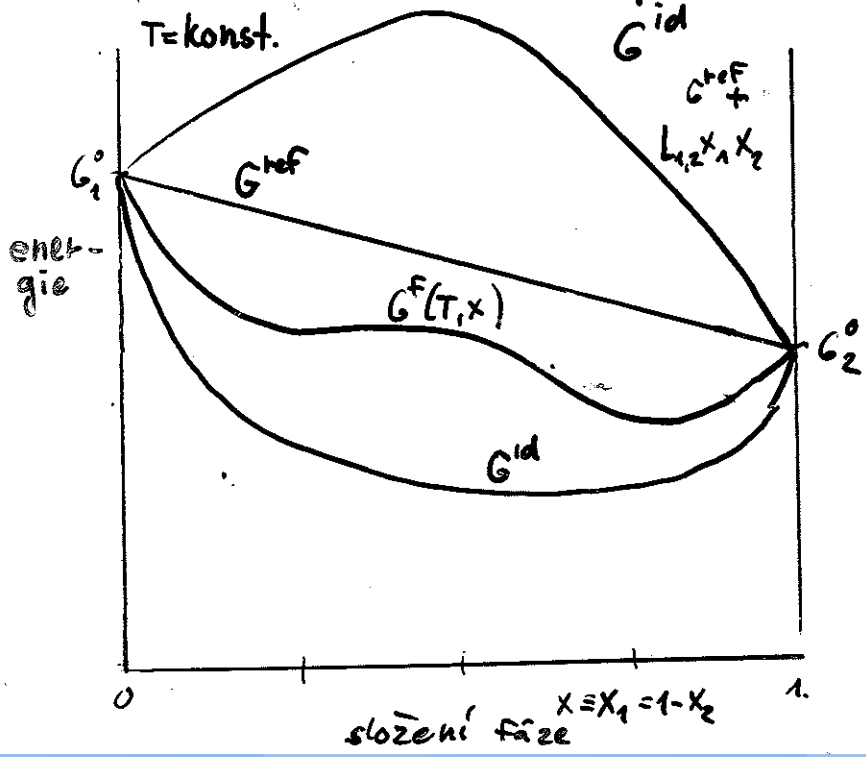
Gibbsova rnergie fáze



Fáze o dvou složkách (užit regulární model fáze):

$$G^f(T, x_1, x_2) = \underbrace{x_1 G_1^0 + x_2 G_2^0}_{G^{ref}} + \underbrace{RT\cdot(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)}_{-T\Delta S^{id}} + \underbrace{L_{1,2}\cdot x_1 \cdot x_2}_{G^E} \qquad (1)$$

G^{id}



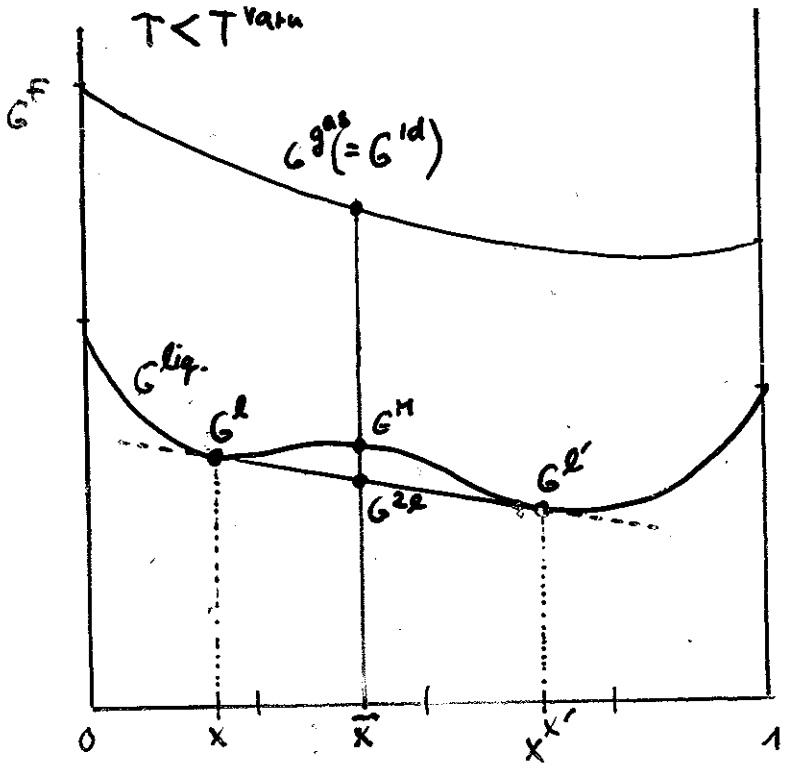
Pro určitý obor $L_{1,2}$ funkce $G^f(T,x)$ vykazuje 2 inflexní body:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_T = 0 \qquad (2)$$

V př. asymetričnosti:

$$L_{1,2} = \left(L_{1,2}^0 + L_{1,2}^1 (x_2 - x_1)\right) \qquad (3)$$

Odmíšení



$$\underbrace{G^g > G^M}_{\text{metastab. stavy}} > \underline{\underline{G^{2l}}}$$

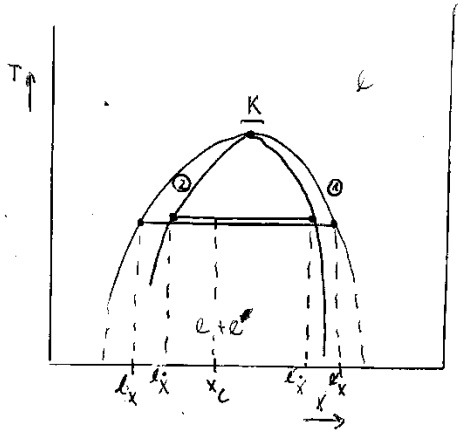
stabilní stav

$$G^{2l} = p^l \cdot G^l + p^{l'} \cdot G^{l'} \quad (4)$$

$$1 = p^l + p^{l'} \quad (5)$$

ze zákona zachování hmoty (pákové pravidlo):

$$p^l = \frac{x' - \bar{x}}{x' - x} \quad (6)$$



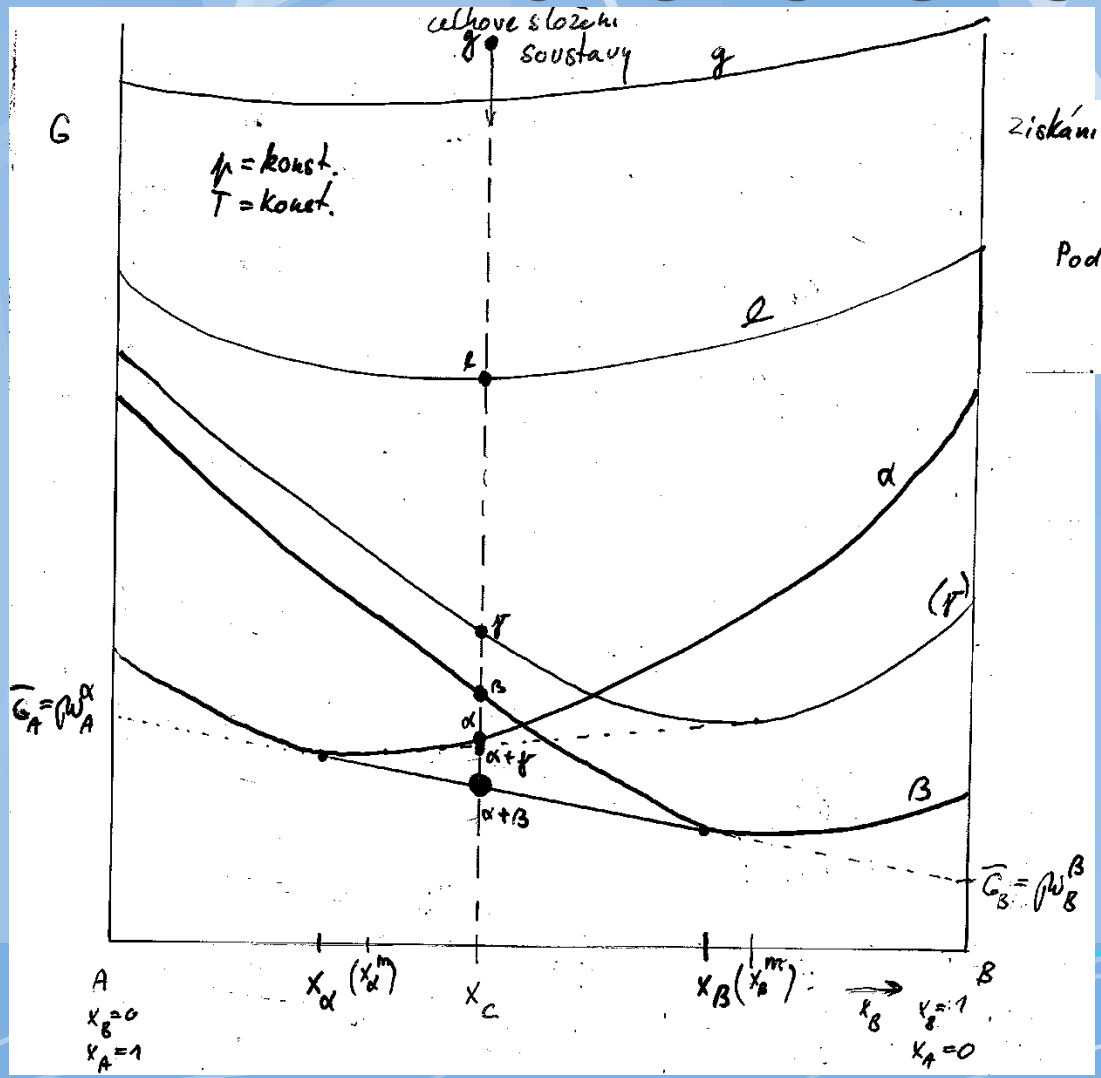
① Hranice fázových oblastí je geom. místem bodů složených z konců tie-lines (l_x, l'_x)

② Spinodální křivka je geom místem bodů složených z spinod (l_x, l'_x)

! $l_x \neq l_x$ $\quad l'_x \neq l_x$

(s výjimkou bodu K)

Termodynamické důvody vzniku fázové rovnováhy



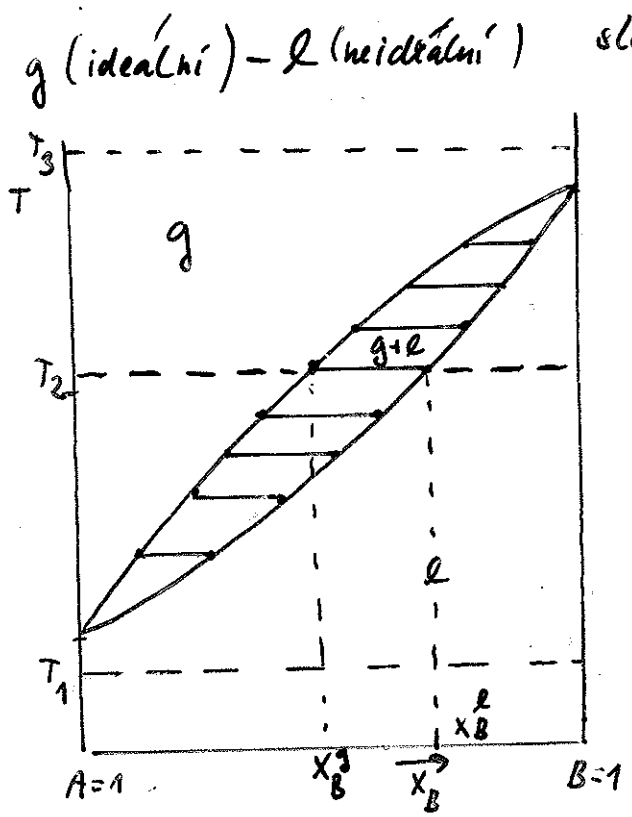
Získání řešení: Integrální podm. FR — min G_c (hledání minima)

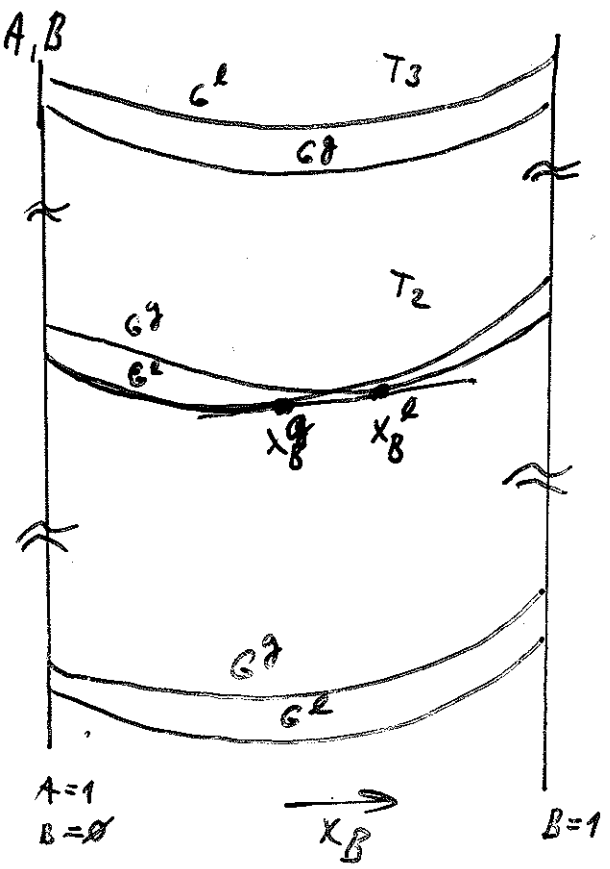
Diferenciální podm. FR — $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$ ($i = 1, \ldots$)

(řešení soustavy rovnic s podmínkami)

Podmínky:
- zákon zachování hmoty
- stechiometrie
- neutralita (zachování náboje)

Ideální binární FR

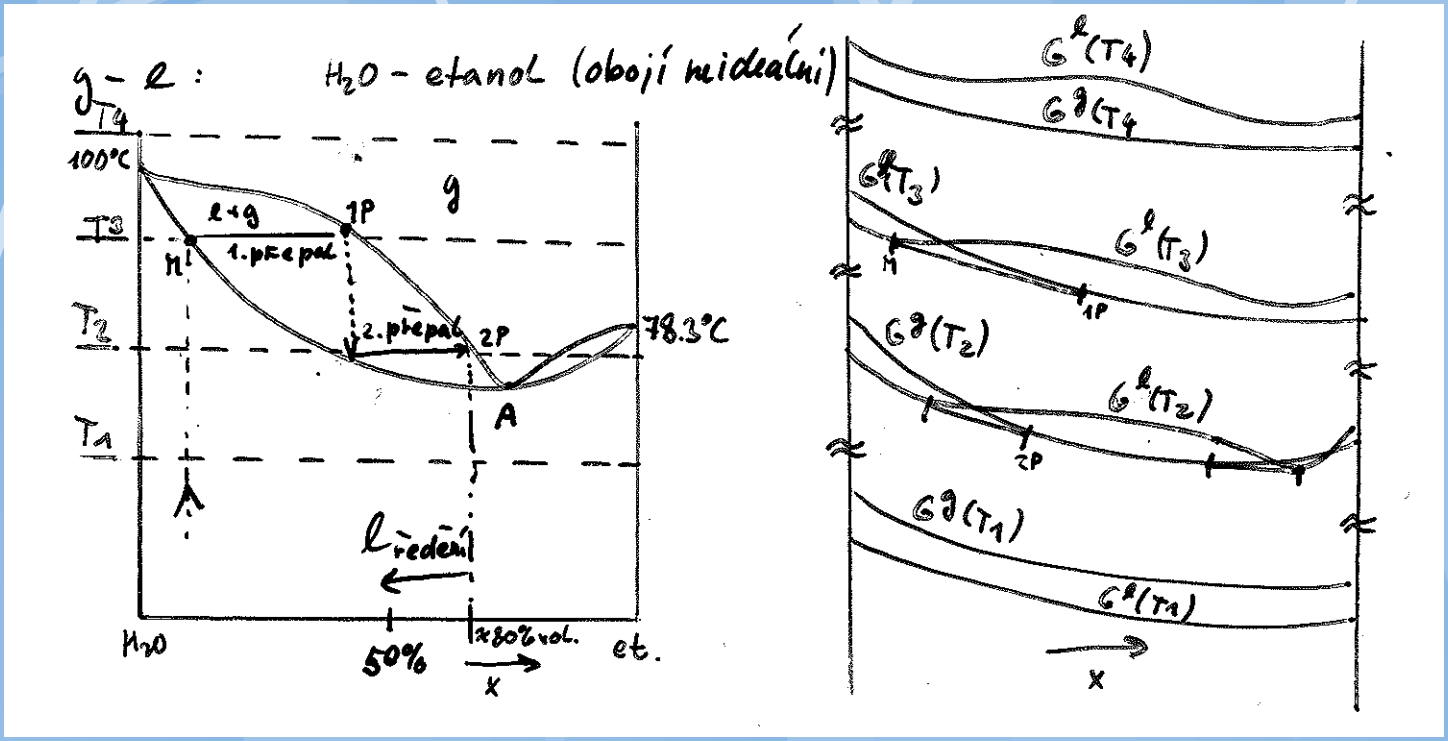




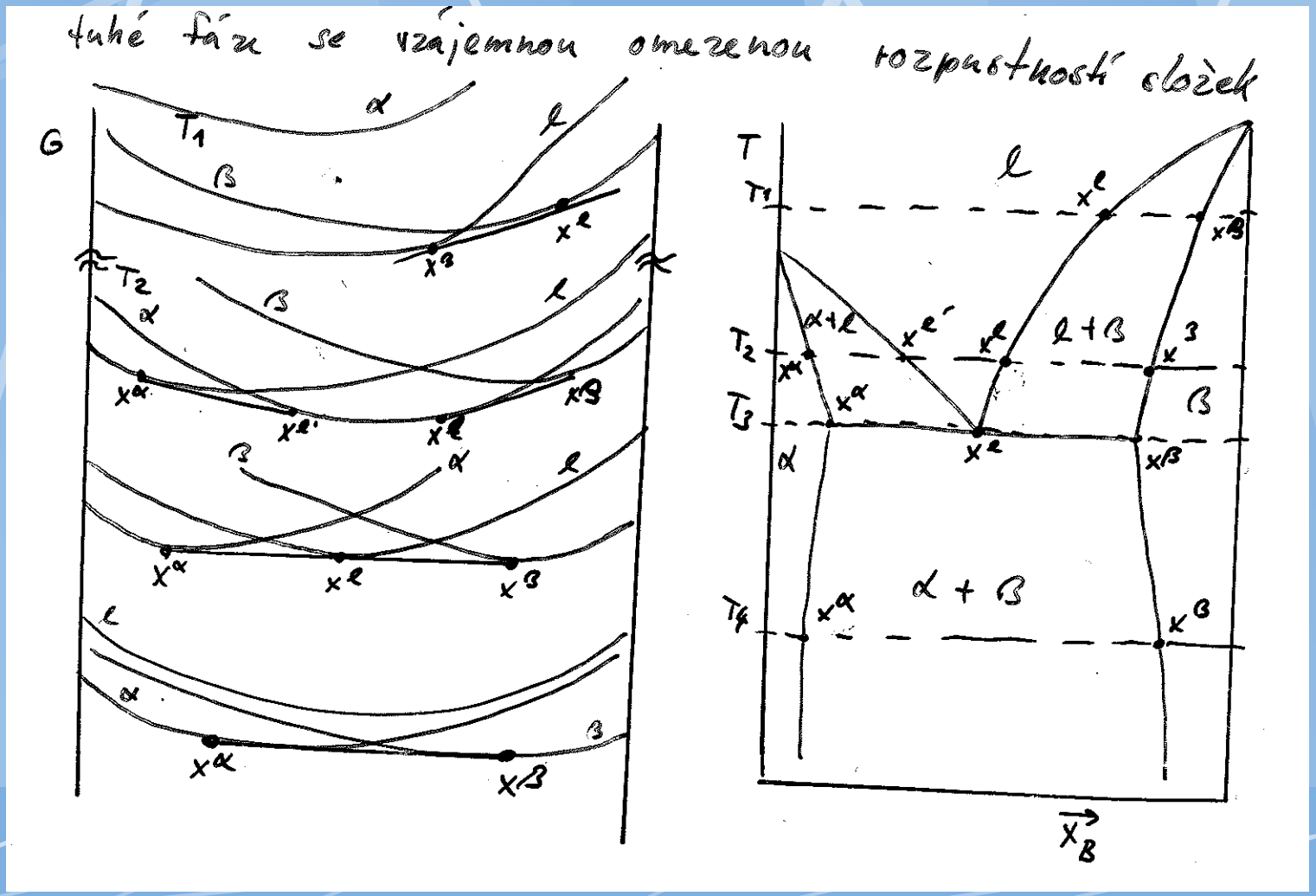
Závěry:

1. pro úplnou separaci je třeba 2 destilací
2. Pokud má diagram extrém (azeotrop) získáme destilací čistou složku + azeotrop
3. Destilace „z baňky do baňky" nestačí k úplné separaci složek. Složení destilátu

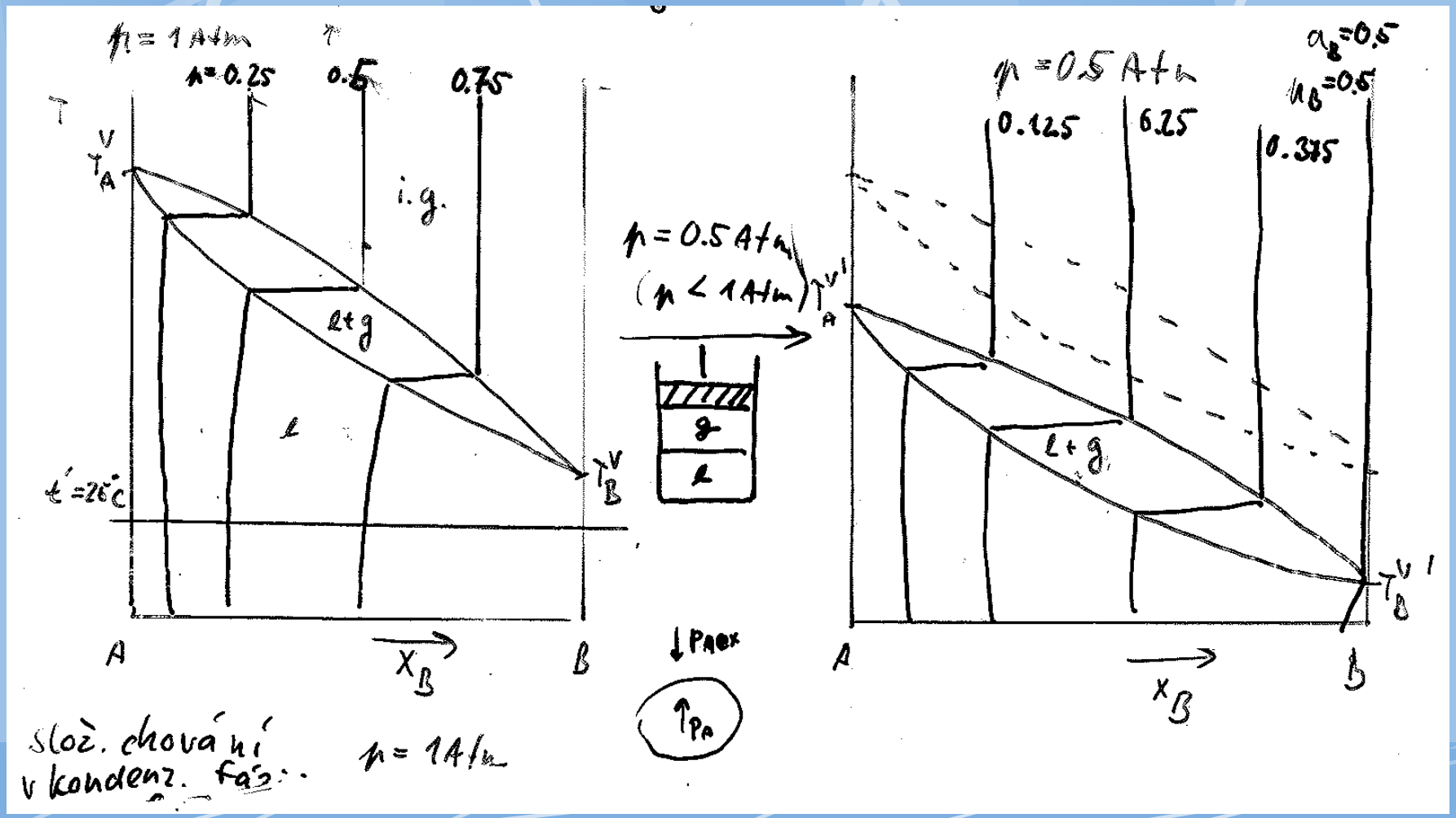
Binární FR

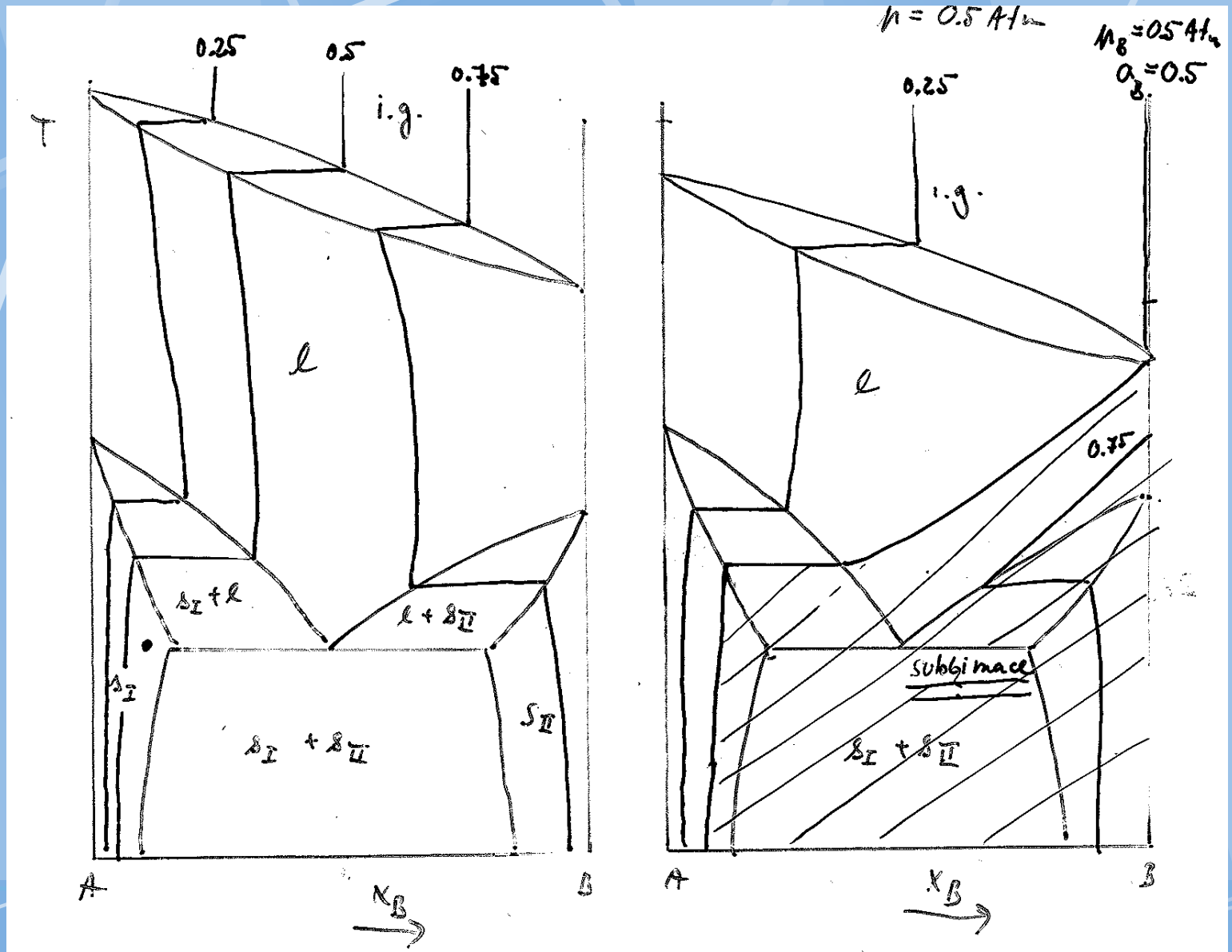

g – l : H2O – etanol (obojí ideální)
T4
100°C
T3
T2
T1
l+g
1.přepal
1P
g
2.přepal
2P
78.3°C
A
l ředění
H2O
50%
x 80% vol.
et.
x
G^l(T4)
G^g(T4)
G^g(T3)
G^l(T3)
G^g(T2)
G^l(T2)
G^g(T1)
G^l(T1)

Třífázová rovnováha v binární soustavě

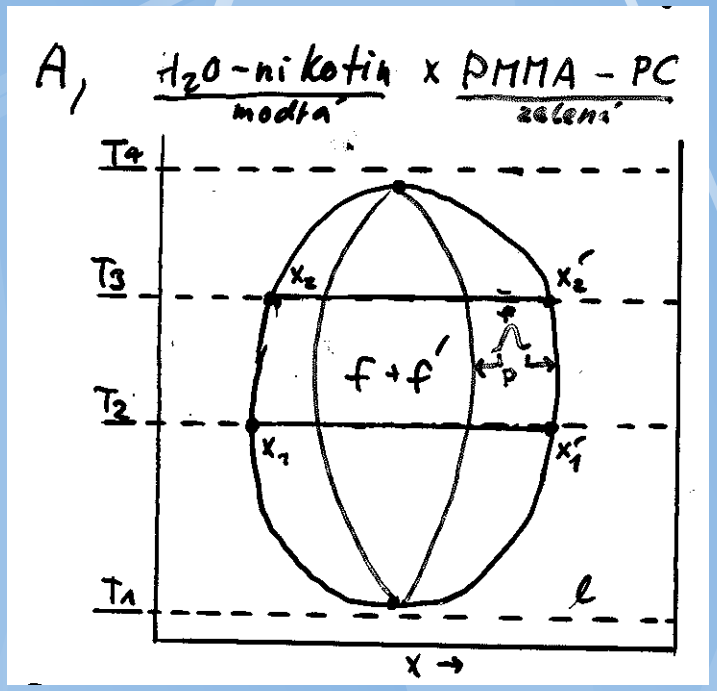


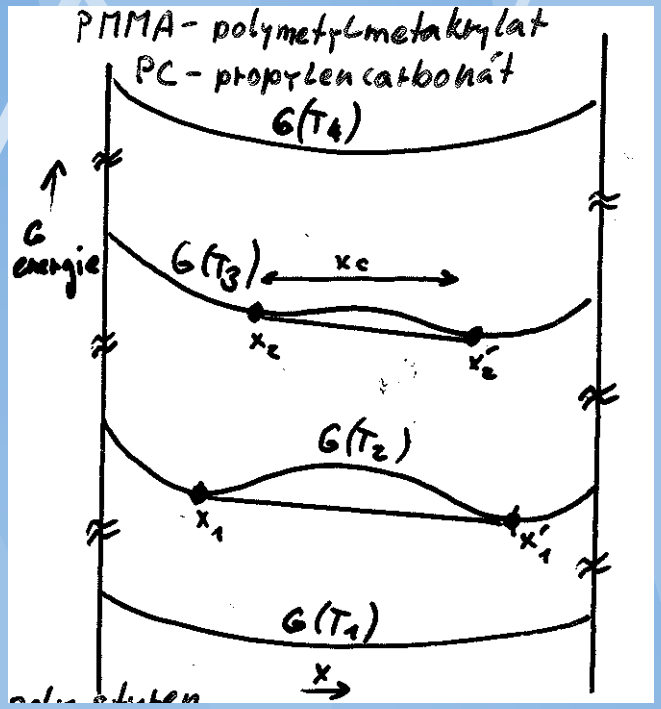
Ravnováha l-g a vnější tlak




0.25
0.5
0.75
i.g.
T
ℓ
$\delta_I + \ell$
$\ell + \delta_{II}$
δ_I
$\delta_I + \delta_{II}$
δ_{II}
A
B
x_B
$n = 0.5$ At
$n_B = 0.5$ At
$a_B = 0.5$
0.25
i.g.
ℓ
0.75
Sublimace
$\delta_I + \delta_{II}$
A
B
x_B

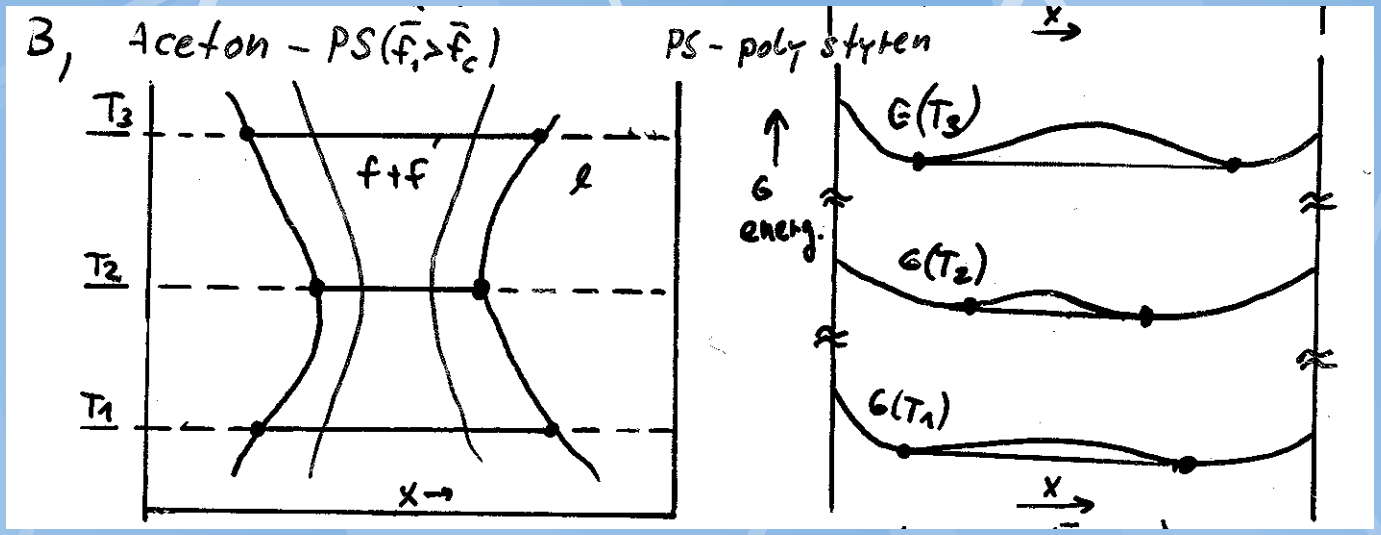
FR polymerů



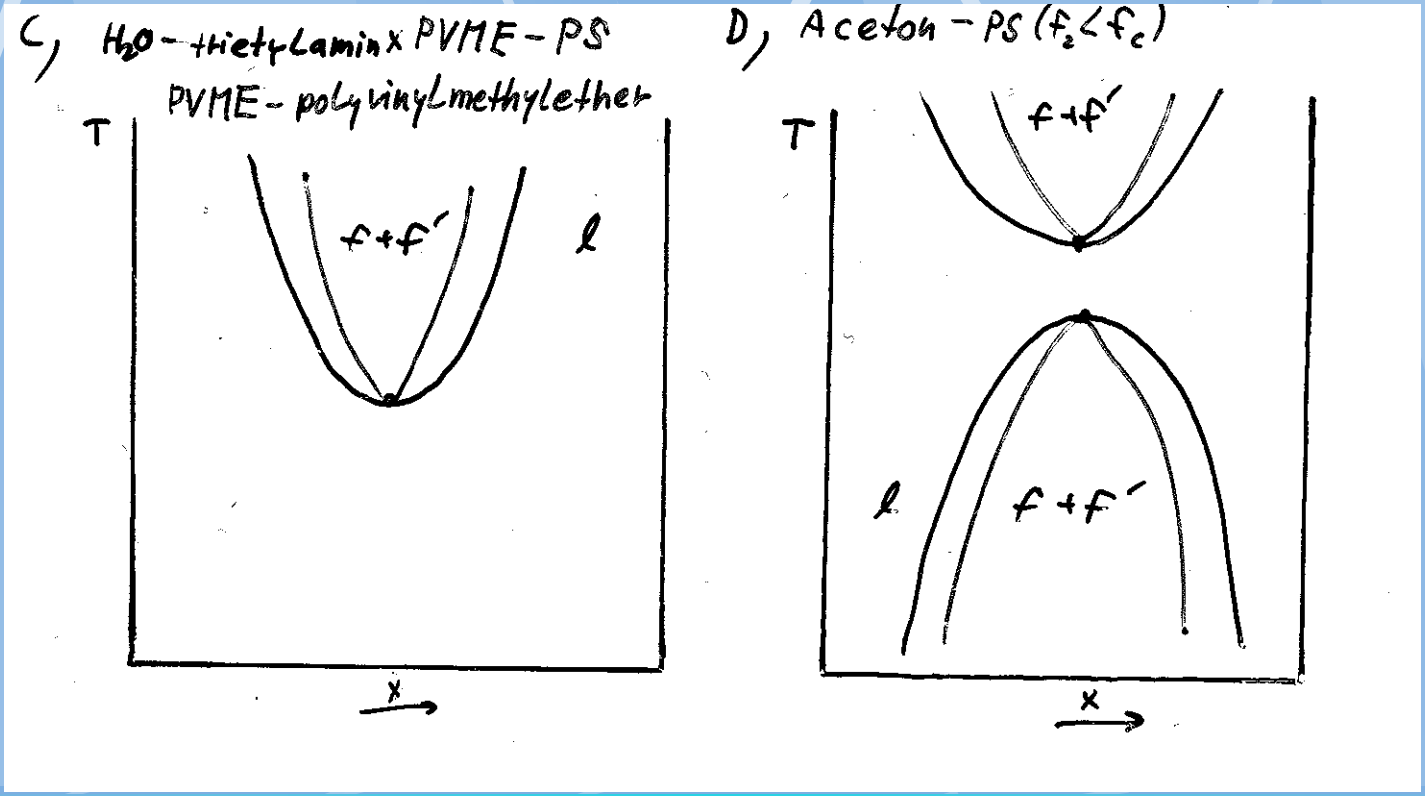


θ diagram

χ diagram


B, Aceton – PS ($\bar{f}_1 > \bar{f}_c$)
T_3
T_2
T_1
f+f'
l
x→
PS - polystyren
x→
G energ.
G(T_3)
G(T_2)
G(T_1)
x→

FD s horní a dolm kritickým bodem



FD reálnách binárních soustav

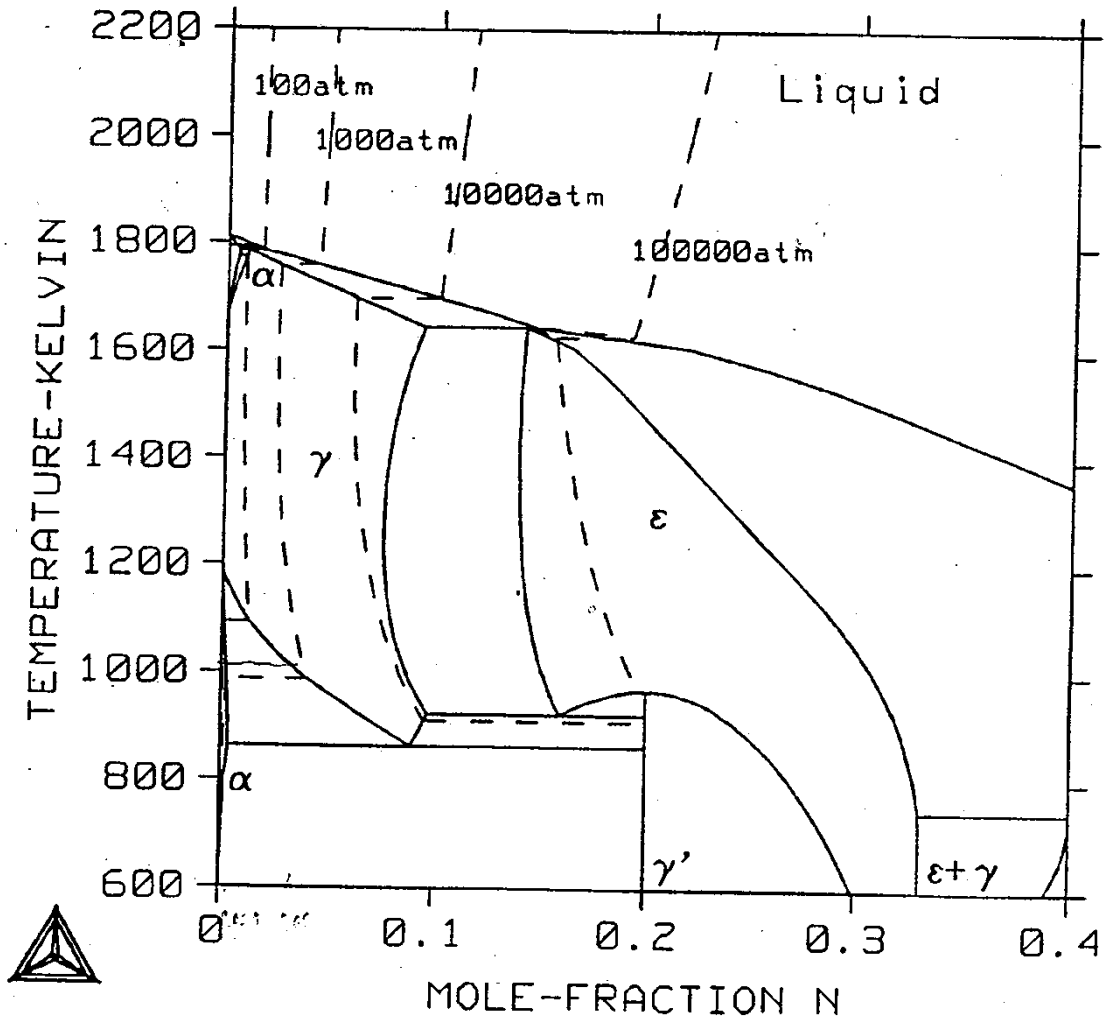


Fig.16. The calculated Fe-N phase diagram.

Experimentálně měřitelná termodynamická data

A, Měřitelné termodynamické data:

- měrná tepla ($c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ – mimo $T_{fáz.př.}$)
- latentní tepla fázových přeměn
- reakční a směšovací tepla

} kalorimetrie

- koeficienty délkové a objemové roztažnosti
- rovnovážné konstanty chemických reakcí, EMN článků.
- tenze páry, ...

B, Fázová data

- rozpustnosti
- chemické složení fází v rovnováze (
- podíly fází
- aktivity složek (parciální tlaky složek)

Základní názvosloví fázových diagramů

Fázový diagram: geometrické znázornění fázových dat (fázových oblastí, hranic, ...) soustavy v závislosti na vnějších proměnných (p, T) a složení soustavy.

Fázový diagram znázorňujeme obvykle jako 2D řezy (konst: $p, T, x_i, x_i/x_j, \ldots$)

Označování: Př.: A - B - C - D ($p = \ldots, T = \ldots, x_B/x_C = \ldots$)

Fázová oblast: geometrické místo bodů (oblast) fázového diagramu, v níž se nemění počet fází

Označování: př.: $(s + l)$, $(\alpha + \beta + M_3C)$, $(l + l')$, ...

Hranice fázové oblasti: geom. místo bodů (hranice), která odděluje různé fázové oblasti.

Označování: př.: $s/(s + l)$, $\alpha/(\alpha + \gamma)$, $l'/(l + l')$, $(\alpha + l)/(\alpha + \gamma + l)$, ...

Tie-angle: Geometrický útvar, který vznikne nejkratším spojením bodů o souřadnicích daných chem. složením, p a T koexistujících fází. Tie-Line (konoda), Tie-triangle, Tie-square, ...

Označování: viz fázové oblasti

Hranice rozpustnosti: geom. místo bodů (hranice), které spojuje body ve fázovém diagramu, jejichž jedna souřadnice udává maximální hodnotu koncentrace zvolení složky aniž by došlo ke vzniku nové koexistující fáze. ≡ vyhraná hranice fáz. obl.

Plocha Liquidu: geom. místo bodů, které udávají minimální teplotu jednofázové kapalné fáze.

Plocha Solidu: geom. místo bodů, které vyjadřují složení pevné fáze v koexistenci s kapalnou fází.

Diskuse

Anomálie vody : http://www.lsbu.ac.uk/water/explan4.html

The heat of fusion of water with temperature exhibits a maximum at -17°C
Water has over twice the specific heat capacity of ice or steam
The specific heat capacity (CP and CV) is unusually high
The specific heat capacity CP has a minimum at 36°
The specific heat capacity (CP) has a maximum at about -45°C
The specific heat capacity (CP) has a minimum with respect to pressure
The heat capacity (CV) has a maximum
High heat of vaporization
High heat of sublimation
High entropy of vaporization
The thermal conductivity of water is high and rises to a maximum at about 130°C