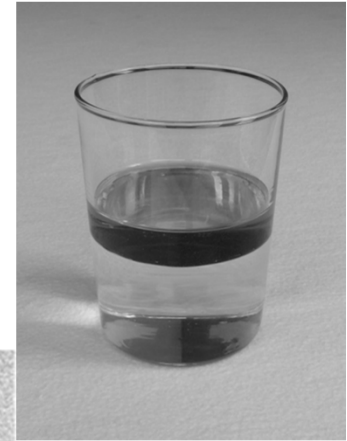


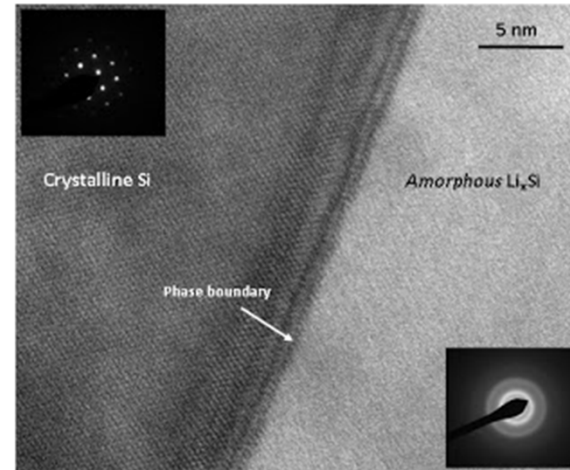
# Fázové heterogenní rovnováhy

**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  $\Delta G = 0$

# Chemický potenciál

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

Změna  $G$  se změnou složení  $n_i$

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

**Fáze (P)** = homogenní část soustavy (vlastnosti, struktura),  
rozhraní, skoková změna vlastností, skupenství (s, l, g), modifikace  
(led I - XII, He I a II)

P = 1: směs plynů, roztok

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

P = 3: kapalina + nasyc. g + pevná látka

**Složka (C)** = čistá látka

Počet složek = minimální počet čistých látek,

Méně, pokud jsou vázány chemickou reakcí:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaO}$

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

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

## Gibbsův fázový zákon

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

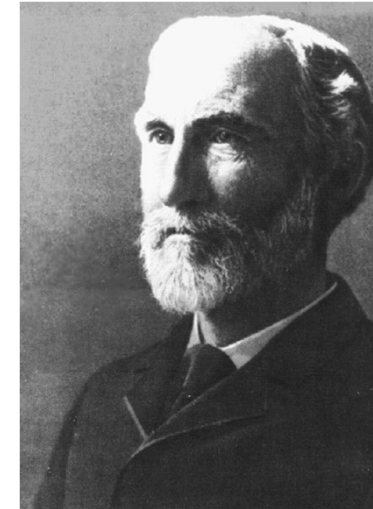
Složky (C)

Pro  $C = 1$  jednosložková soustava

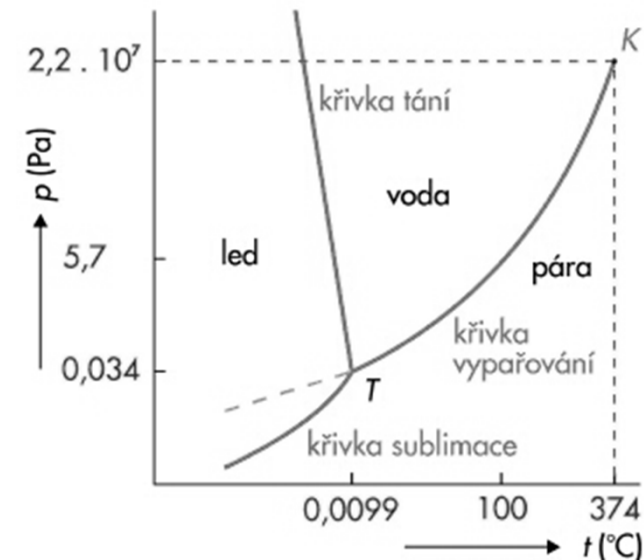
$P = 1$                        $V = 2$  plocha

$P = 2$                        $V = 1$  křivka

$P = 3$                        $V = 0$  trojný bod



J. Willard Gibbs  
(1839-1903)



# Fázový diagram

**Fázový diagram** = grafická informace o stavu soustavy

**Proměnné** – tlak, teplota,  $C - 1$  údajů o složení  
(pro více než 1 složku v soustavě musí být fázový diagram více než 3-rozměrný)

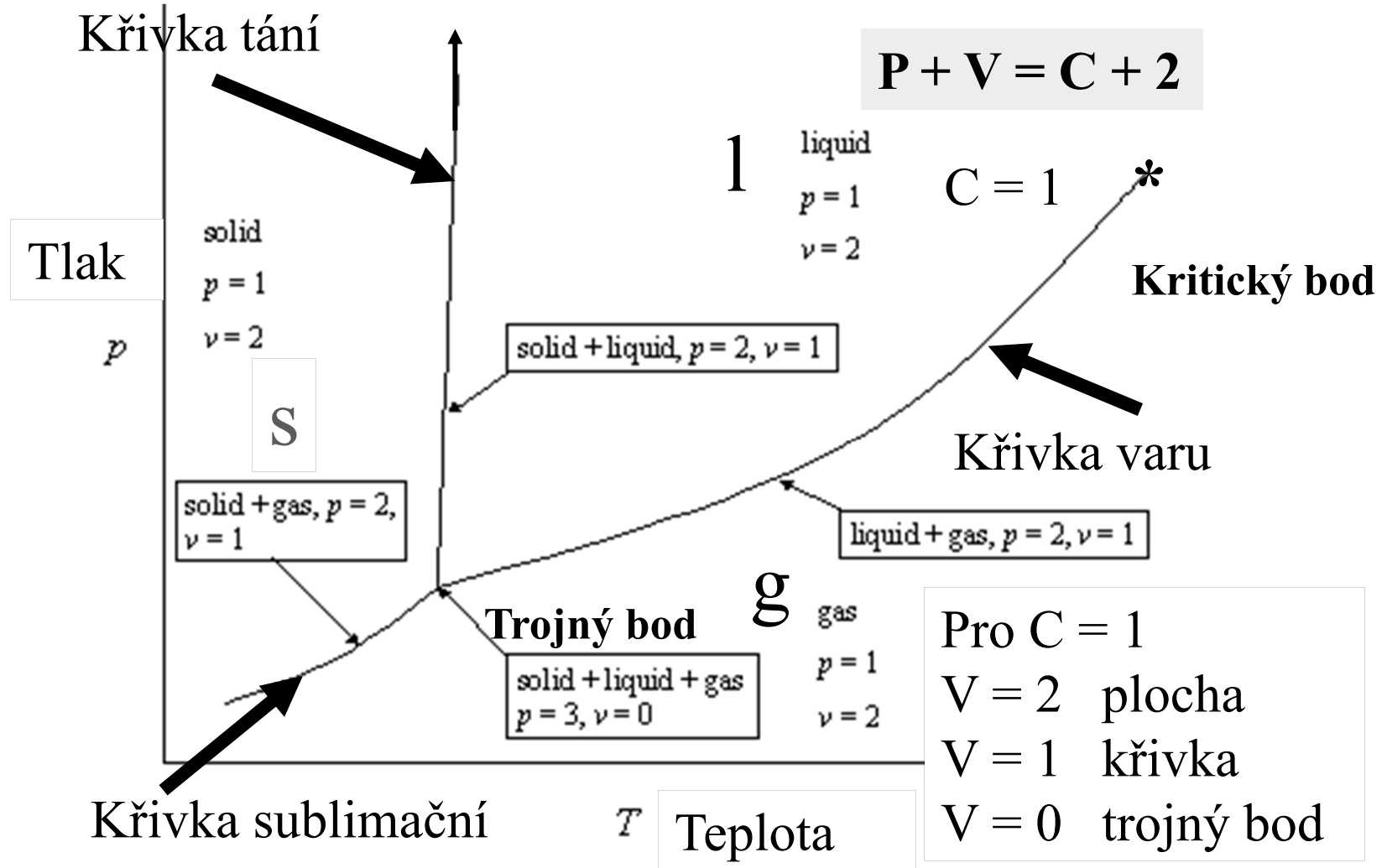
Řezy fázovým diagramem – některé proměnné držíme konstantní:

$p = \text{konst.}$  izobarický diagram

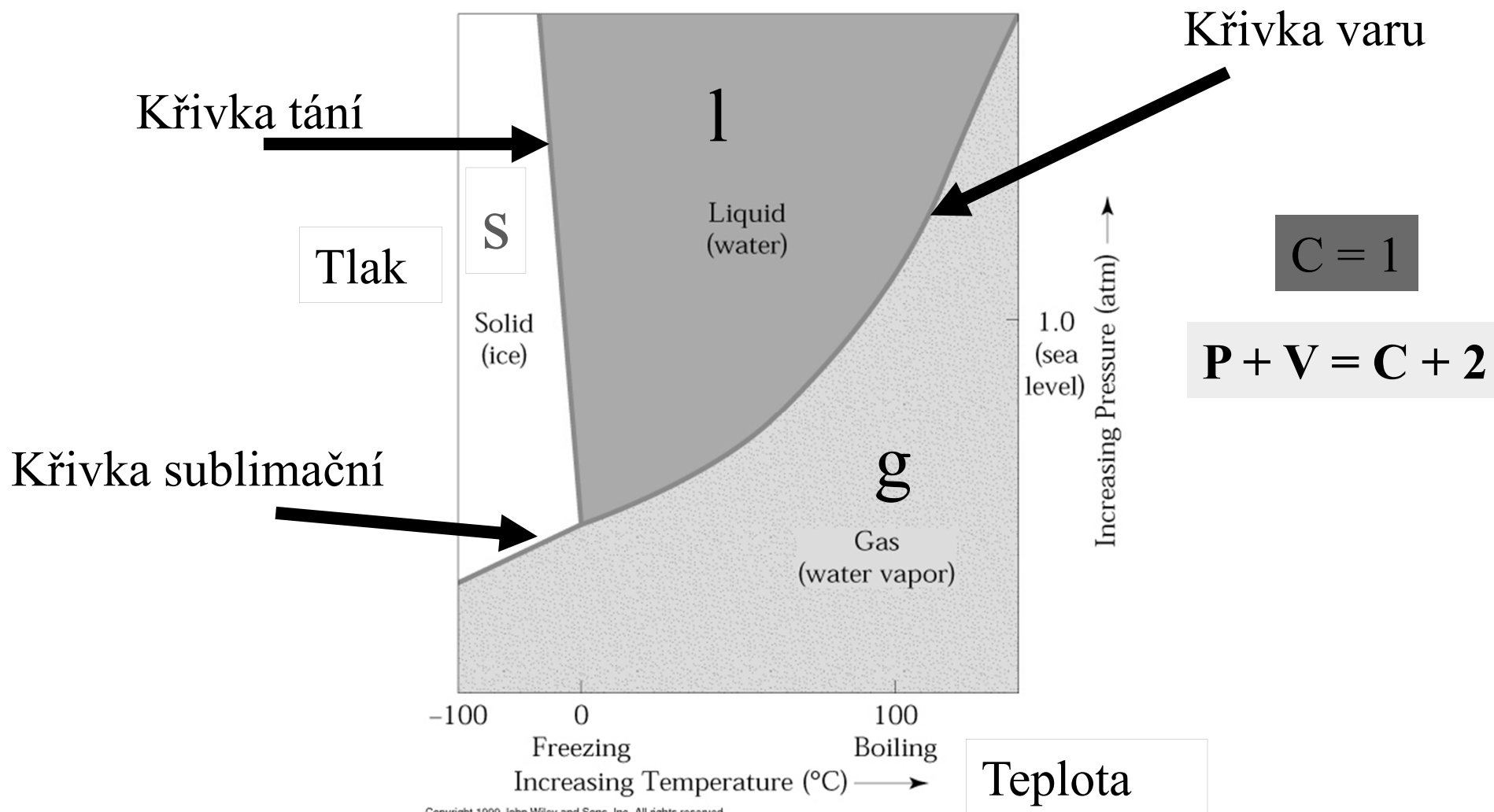
$T = \text{konst.}$  izotermický diagram

$c = \text{konst.}$  izokoncentrační diagram

# Fázový (p-T) diagram pro jednosložkovou soustavu

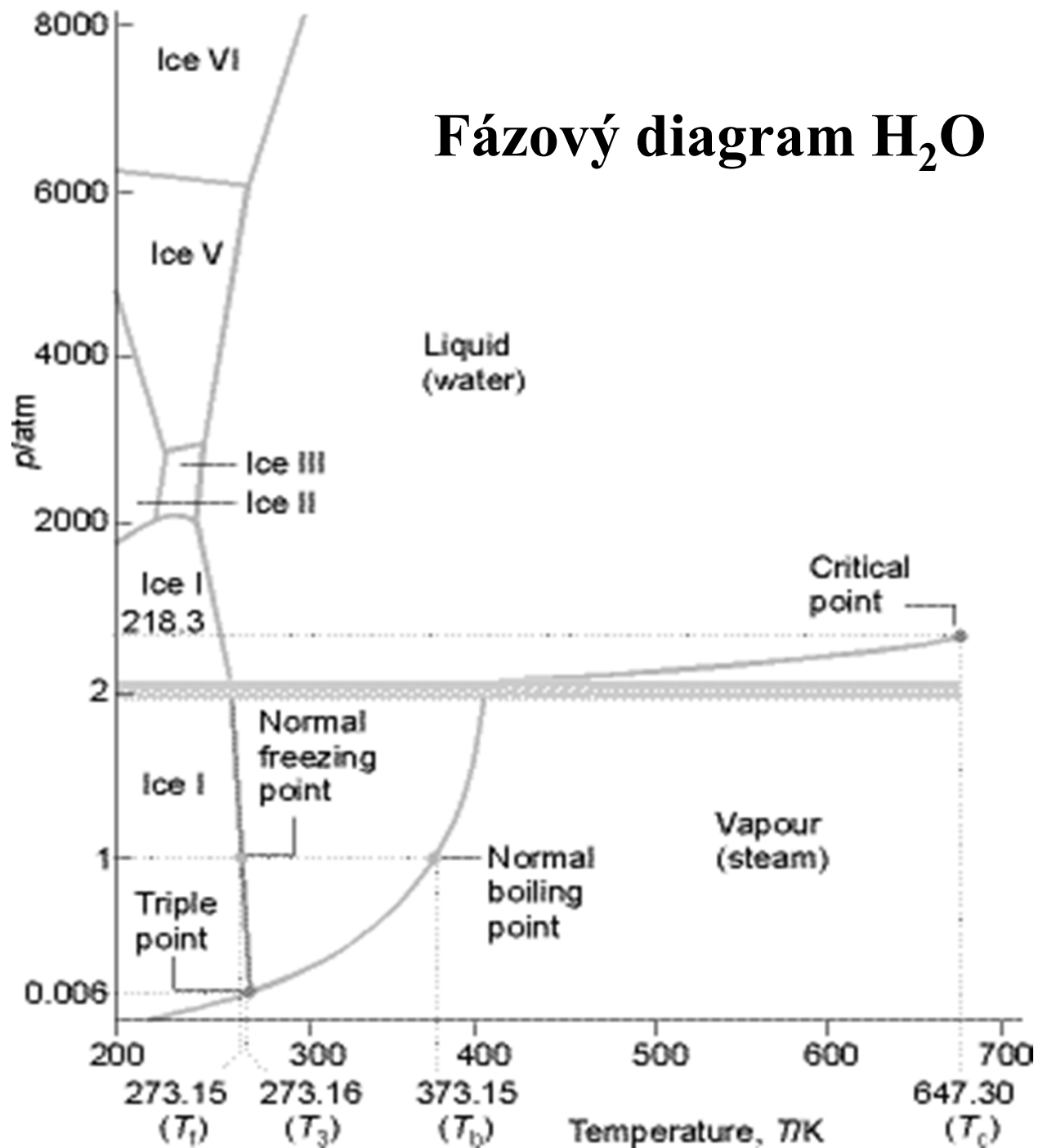


# Fázový diagram pro jednosložkovou soustavu





# 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 – křivka varu:

- 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



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

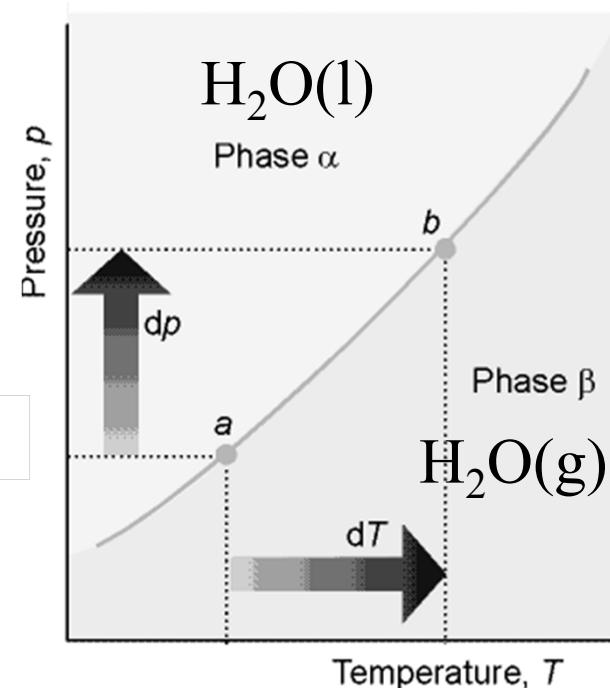
## van't Hoffova rovnice

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{p_T}{p_{\text{var}}} = \ln p_T = \frac{\Delta H_{\text{výp}}^0}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{var}}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$P_{\text{var}} = 1$$

## 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

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{p_T}{p_{\text{var}}} = \ln p_T = \frac{\Delta H_{\text{výp}}^0}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{var}}} - \frac{1}{T} \right)$$

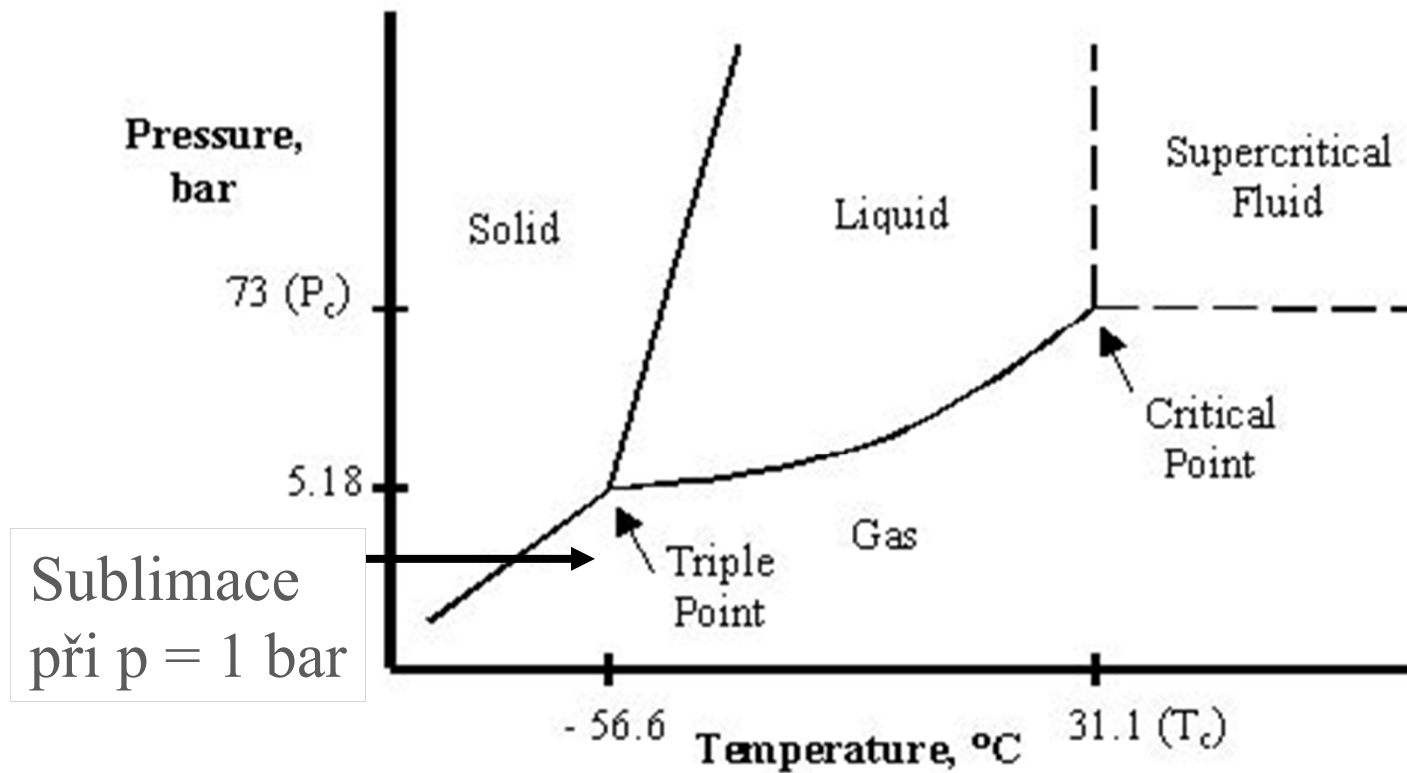
$$\ln P_T = \frac{40660 \text{ Jmol}^{-1}}{8.315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{323 \text{ K}} \right) = -2.03$$

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

Tlak nasycené vodní páry při 50 °C = 323 K

# Fázový diagram CO<sub>2</sub>

## Suchý led



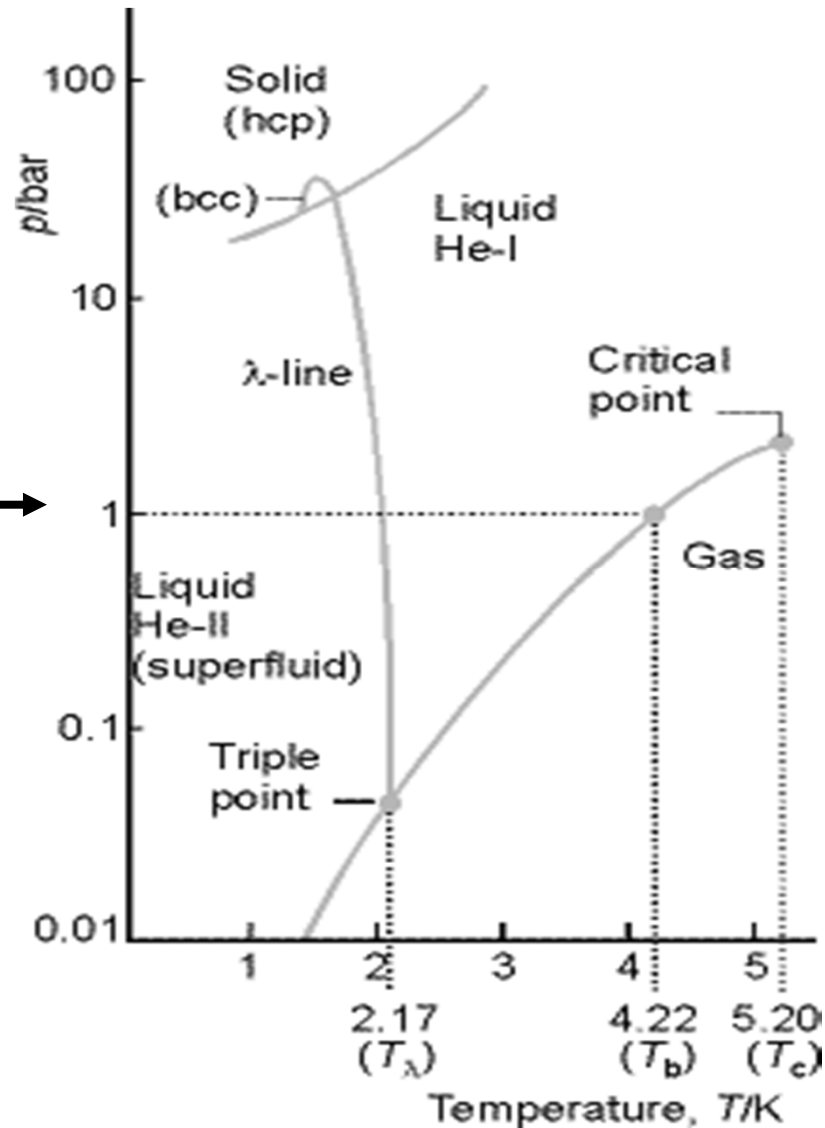
Phase Diagram for carbon dioxide.

# 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

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

$$V = 4 - P$$

$$P + V = C + 2$$

Minimálně jedna fáze

musí být přítomna  $P = 1$

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

Třírozměrný diagram

$$V = 2$$

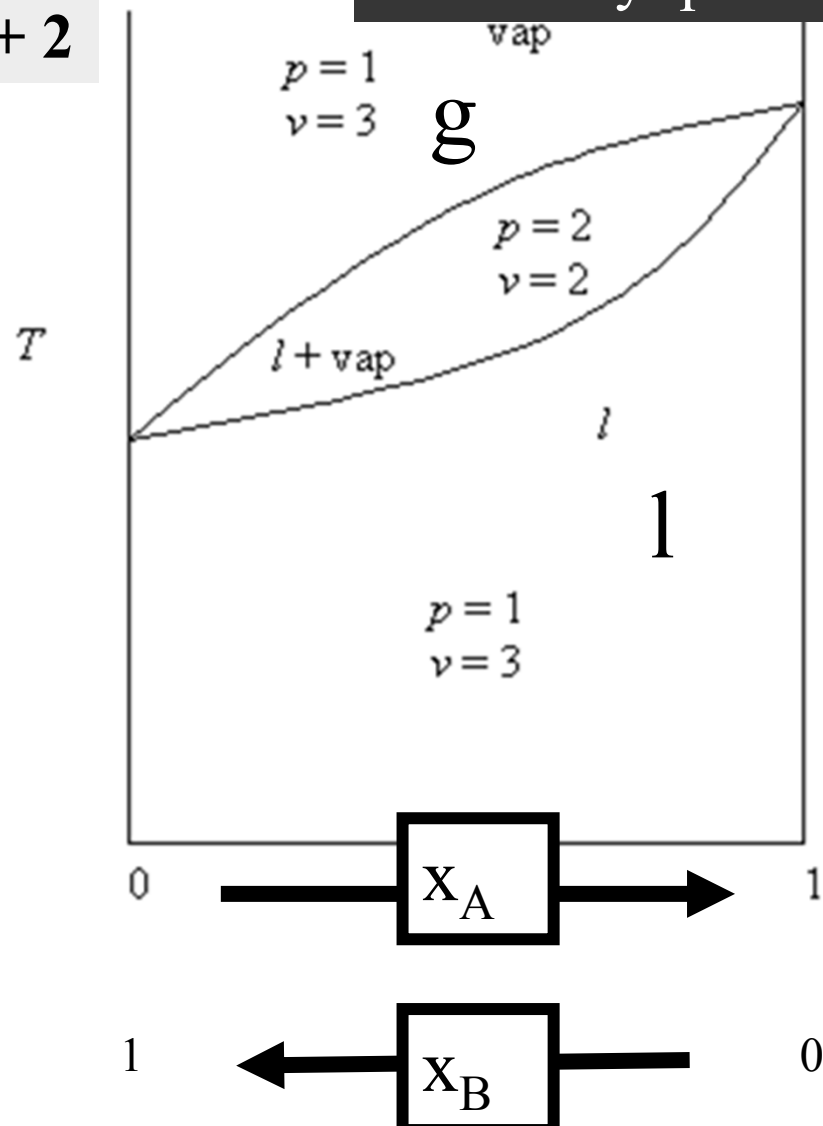
• Izotermický  $T = \text{konst.}$

$p$  jako funkce  $x$

• Izobarický  $p = \text{konst.}$

$T$  jako funkce  $x$

Izobarický:  $p = \text{konst.}$



# Směs dvou kapalin

Ideální směs (chování) dvou kapalin:

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

jsou přibližně stejné

hexan-heptan

Chemicky podobné látky

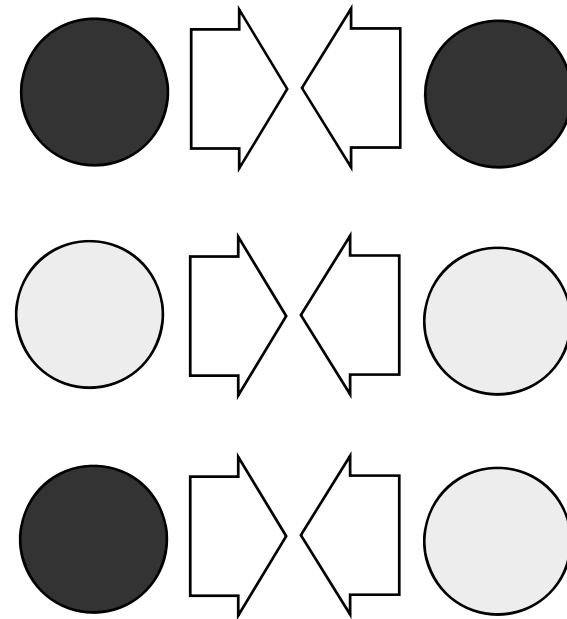
$$\Delta H_{\text{rozp}} = 0 \quad \Delta V_{\text{rozp}} = 0$$

Neideální chování kapalin:

vdW interakce **A-A**, **B-B** jsou různé

(větší nebo menší) než **A-B**

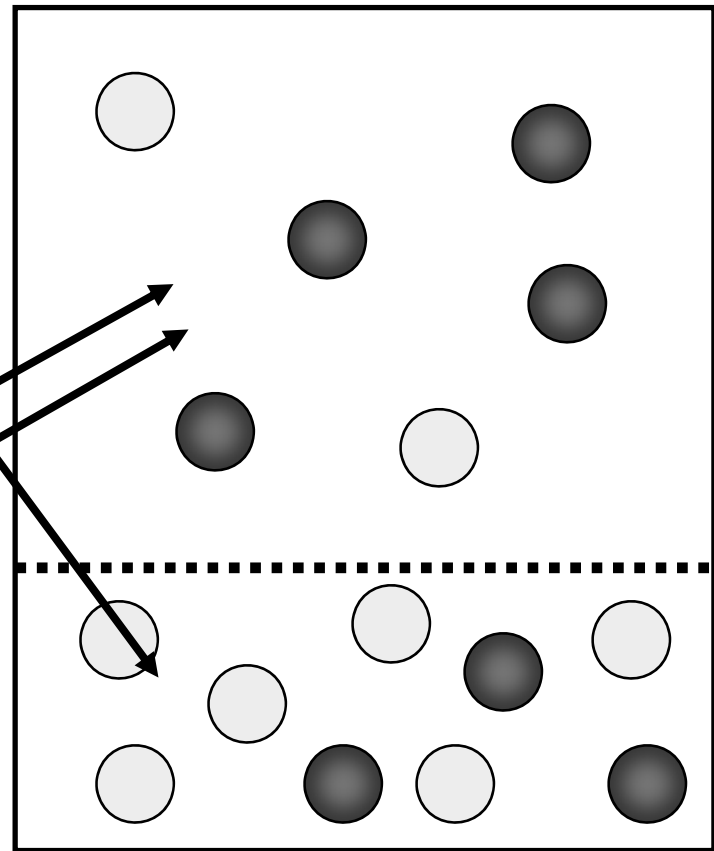
$$\Delta H_{\text{rozp}} \neq 0 \quad \Delta V_{\text{rozp}} \neq 0$$





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

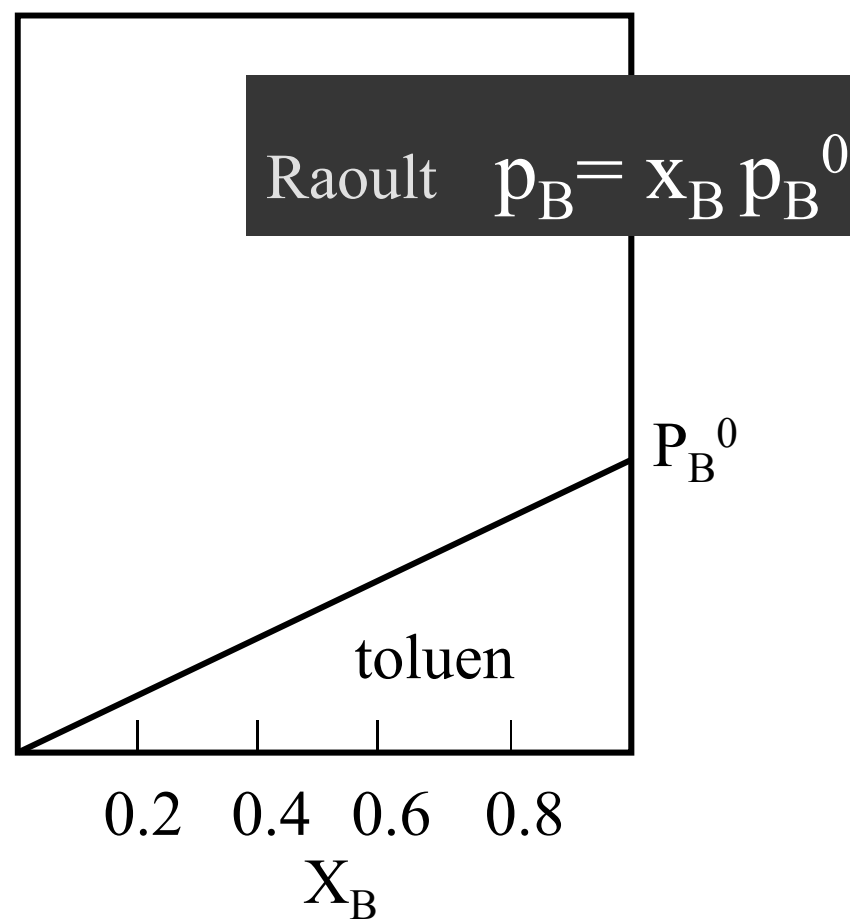
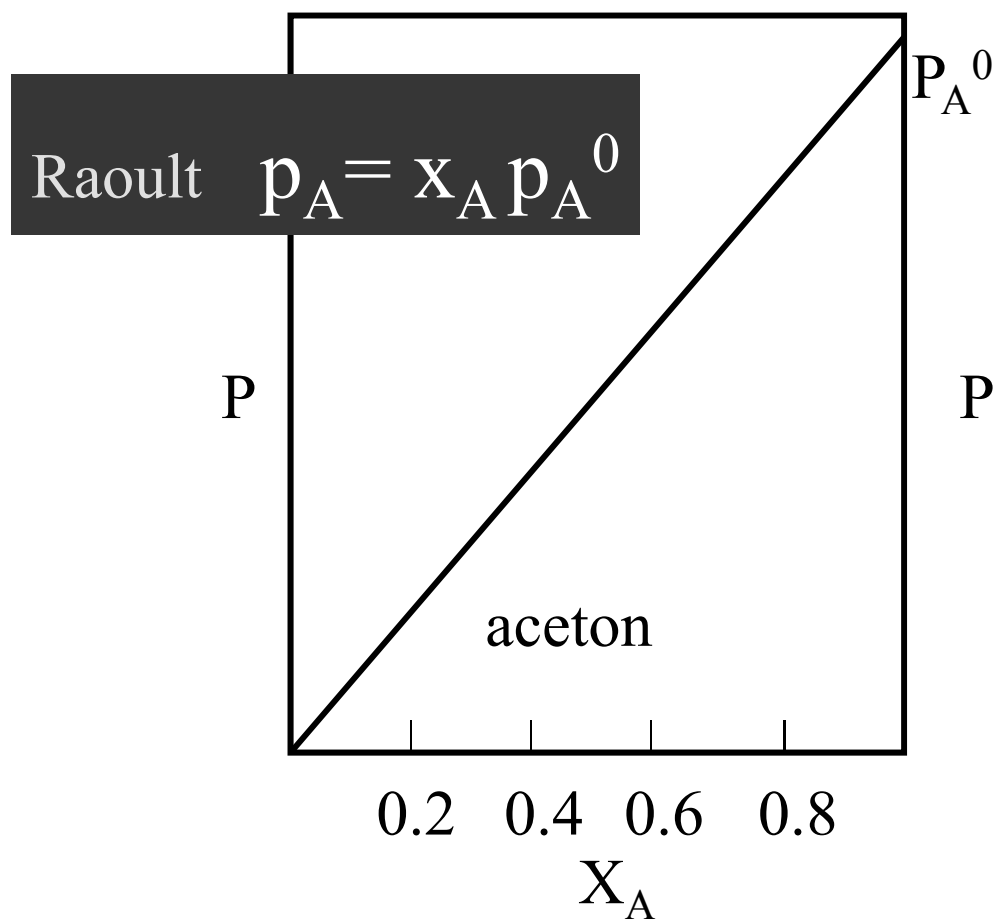
- Obě fáze jsou směsí **A** a **B**
- $x_A, x_B$  molární zlomky v l.
- $y_A, y_B$  molární zlomky v g.
- $p_A, p_B$  parciální tlaky v g.



# Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze

Těkavější složka = vyšší tenze par

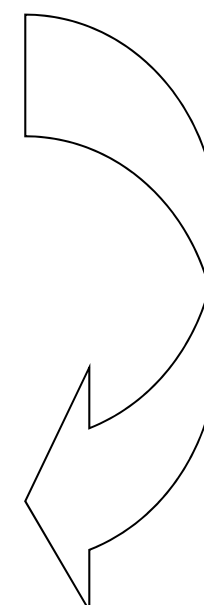
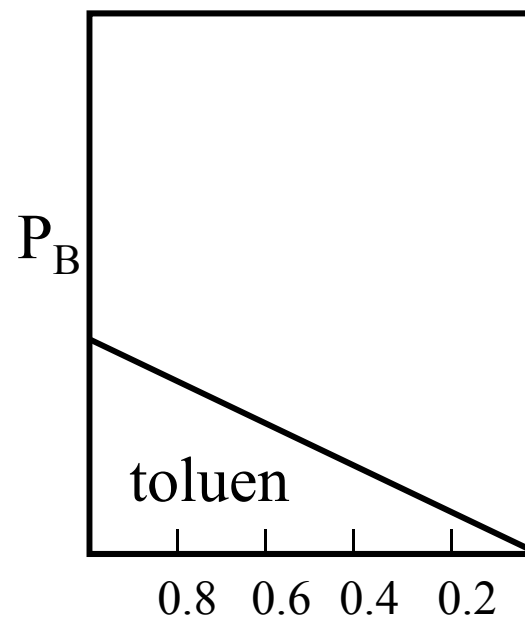
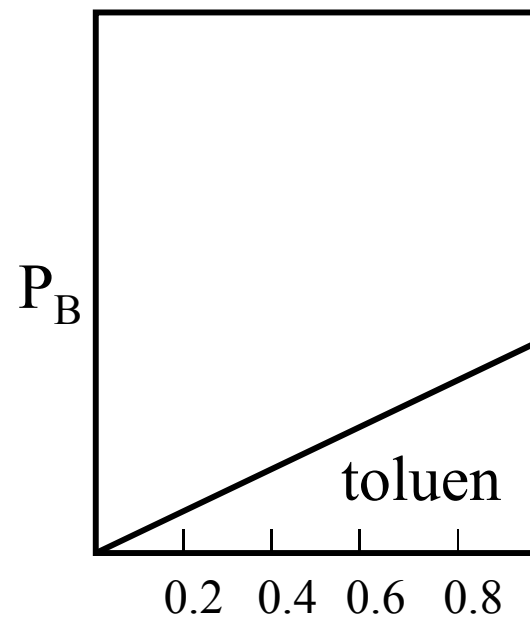
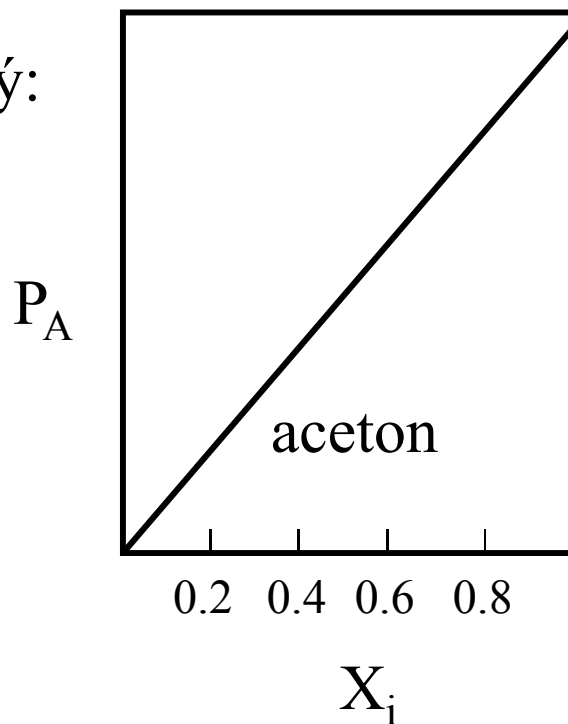
Izotermický:  $T = \text{konst.}$



směs dvou kapalin: aceton a toluen

# Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze

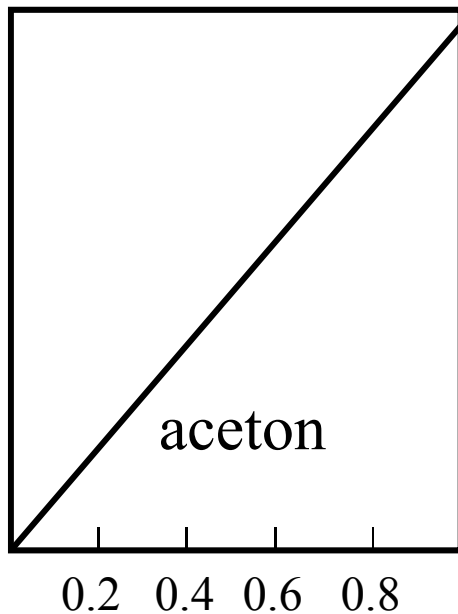
Izotermický:  
 $T = \text{konst.}$



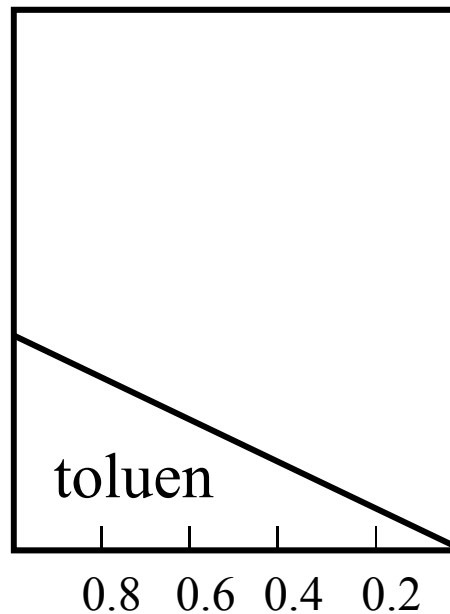
$$X_{\text{acetone}} + X_{\text{toluene}} = 1$$

Izotermický:  
T = konst.

$P_A$



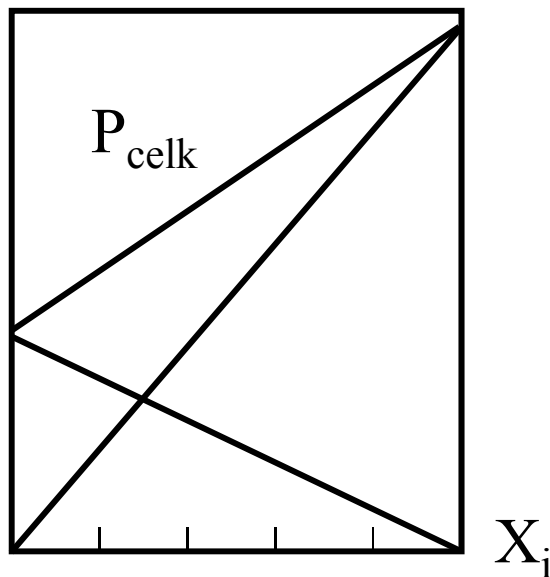
$P_B$



$X_i$

$$P_{\text{acetone}} + P_{\text{toluene}} = P_{\text{celk}}$$

P



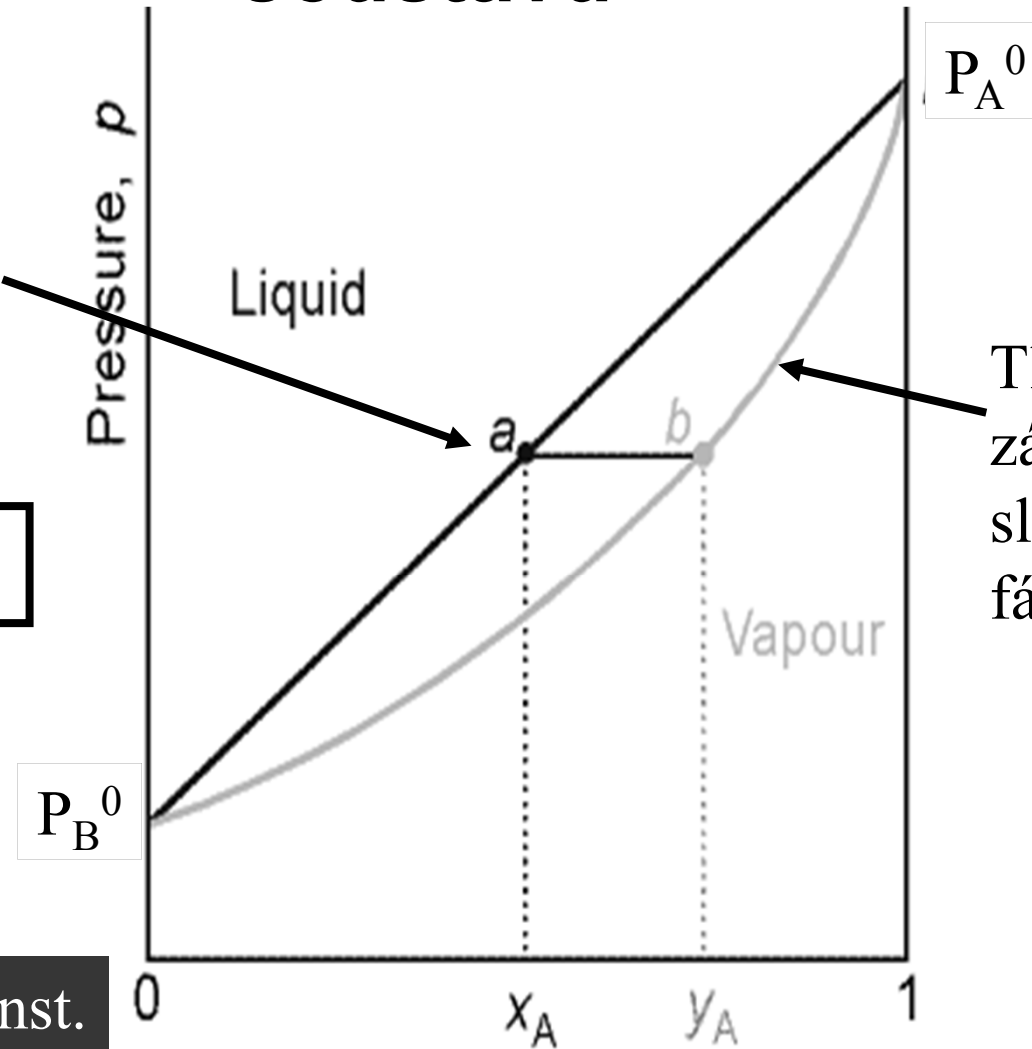
$X_i$

# Fázový diagram pro dvousložkovou soustavu

Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze ( $x_A$ )

$$P_{\text{aceton}} + P_{\text{toluen}} = P_{\text{celk}}$$

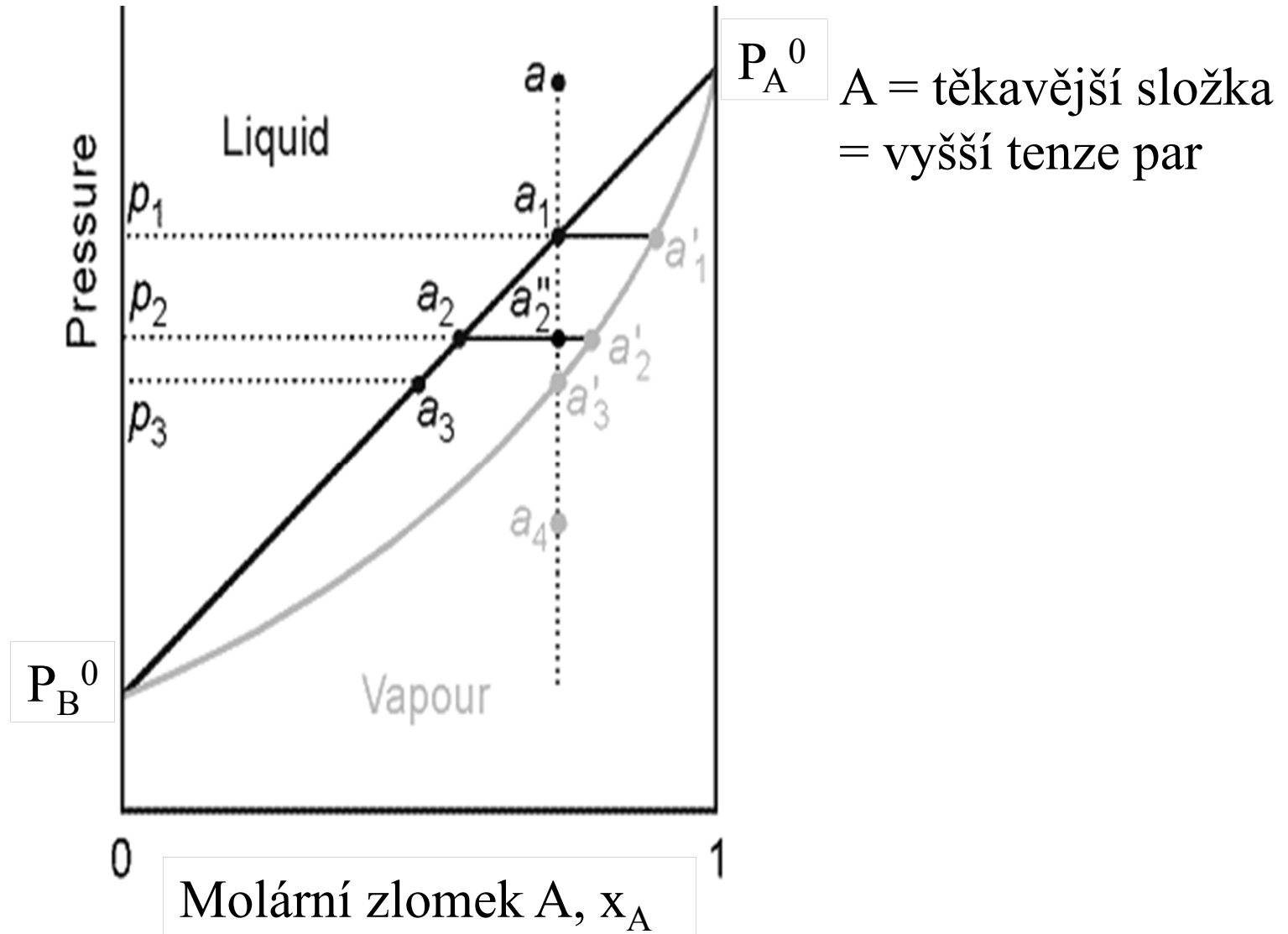
Tlak par v závislosti na složení plynné fáze ( $y_A$ )



Izotermický:  $T = \text{konst.}$

Molární zlomek A

# Destilace za konst. T snižováním tlaku

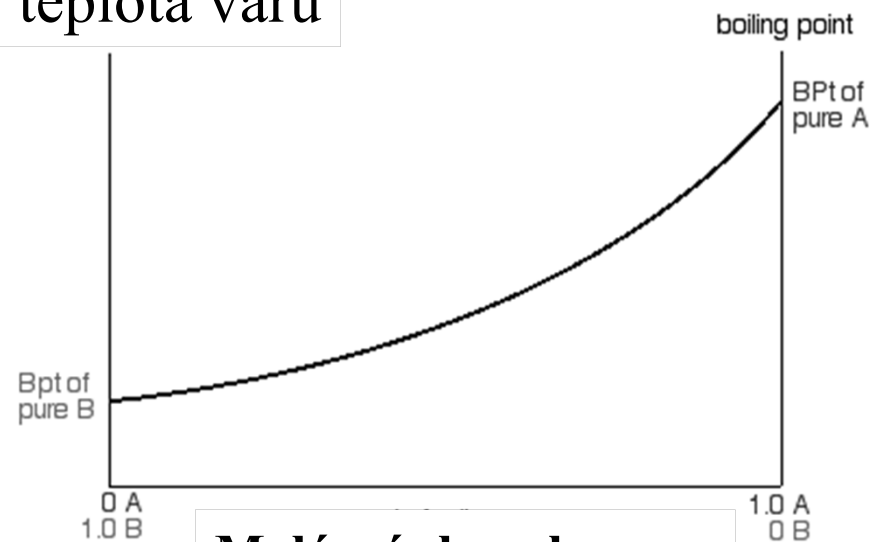


# Fázové diagramy

Izobarický:  $p = \text{konst.}$

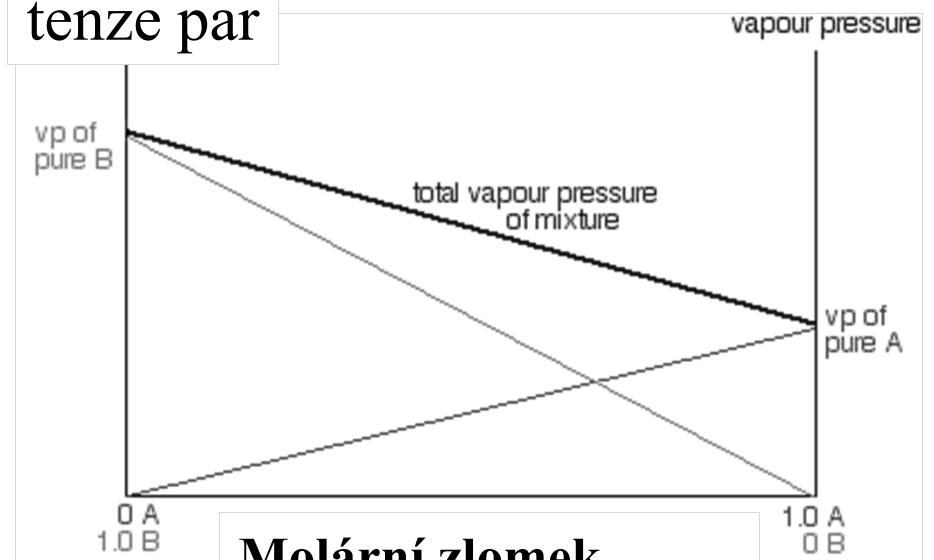
Izotermický:  $T = \text{konst.}$

teplota varu



Molární zlomek

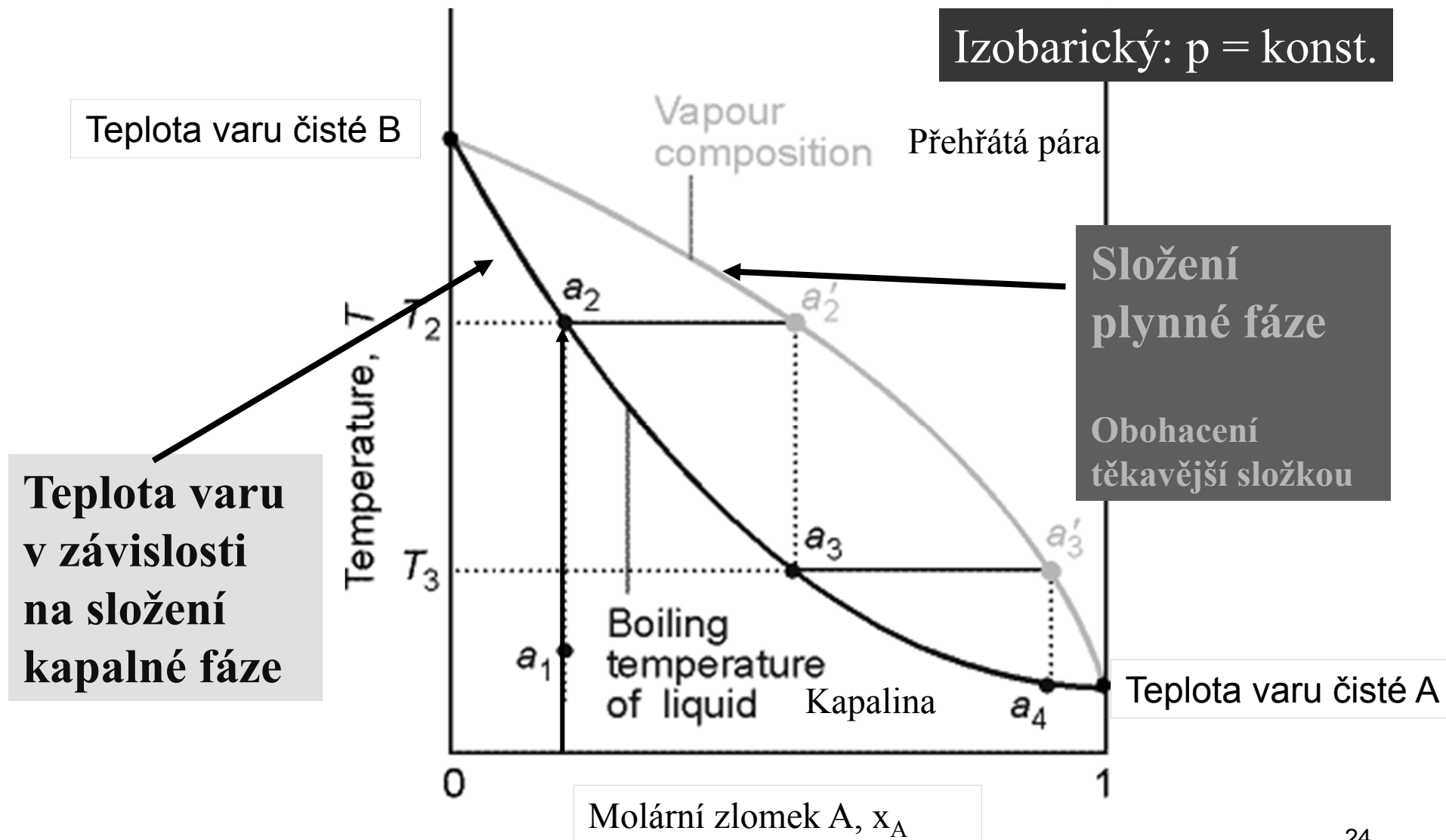
tenze par



Molární zlomek

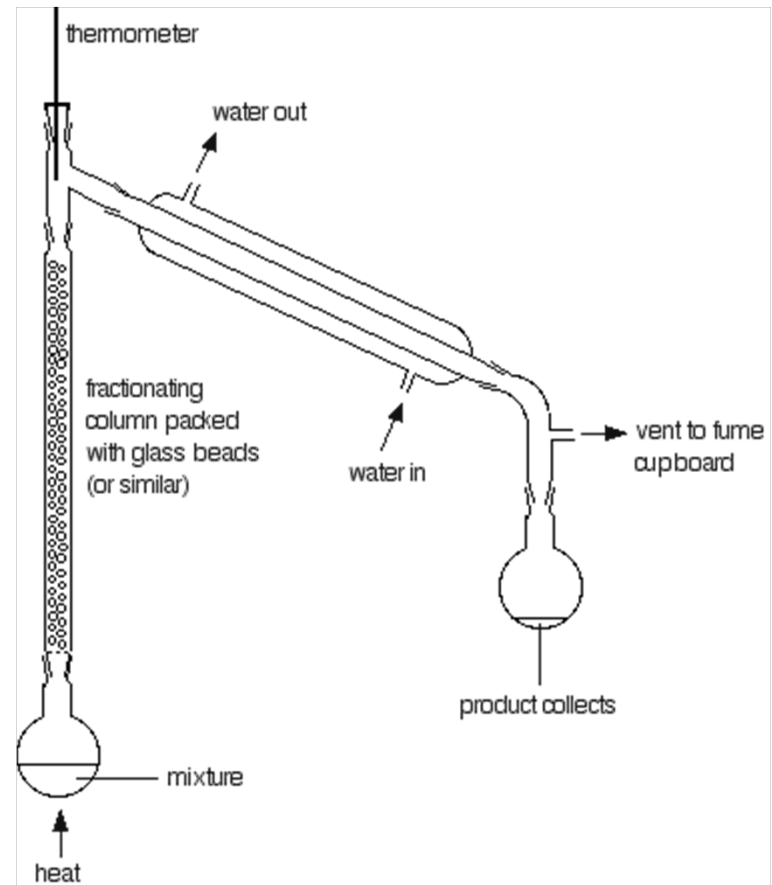
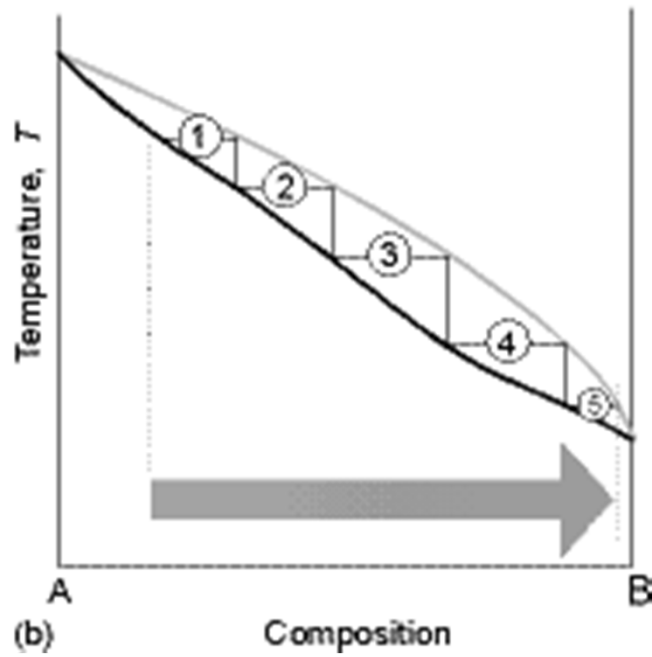
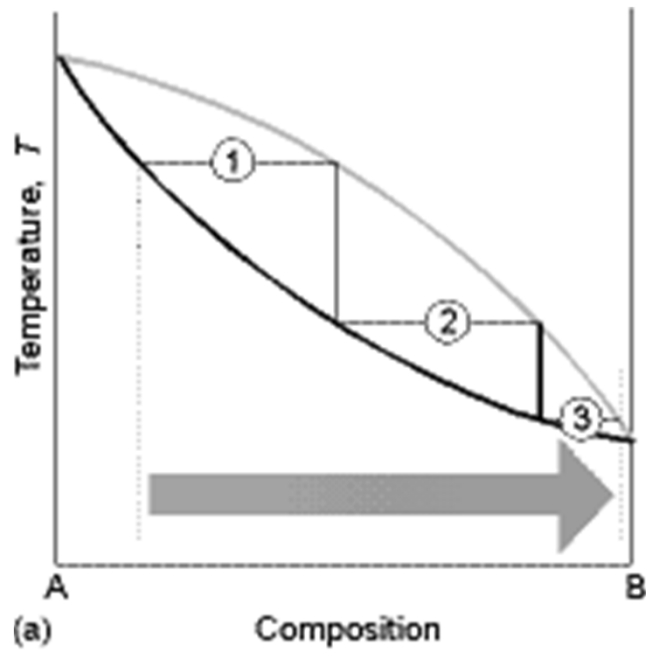
Těkavější složka = vyšší tenze par = nižší teplota varu

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

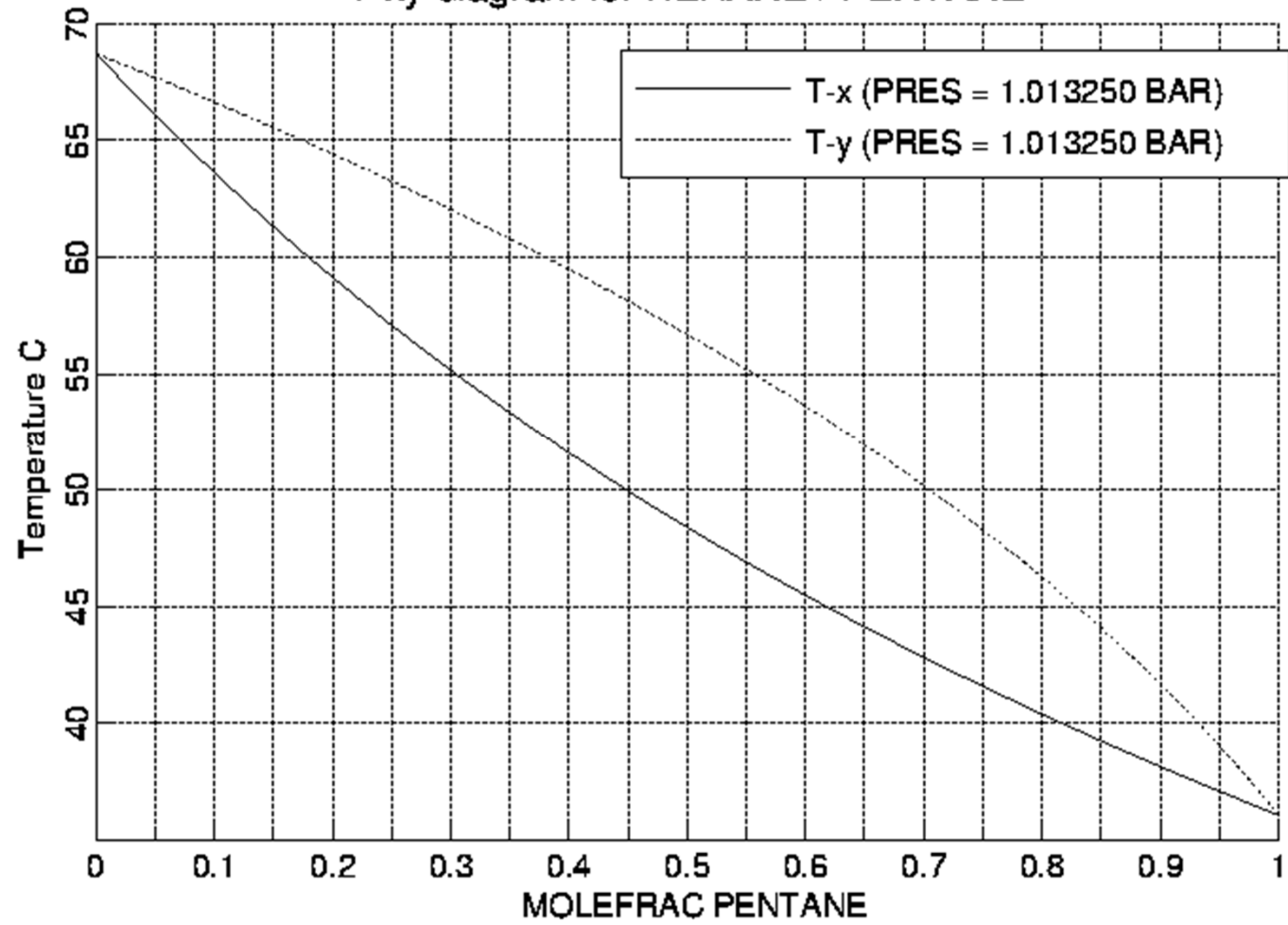




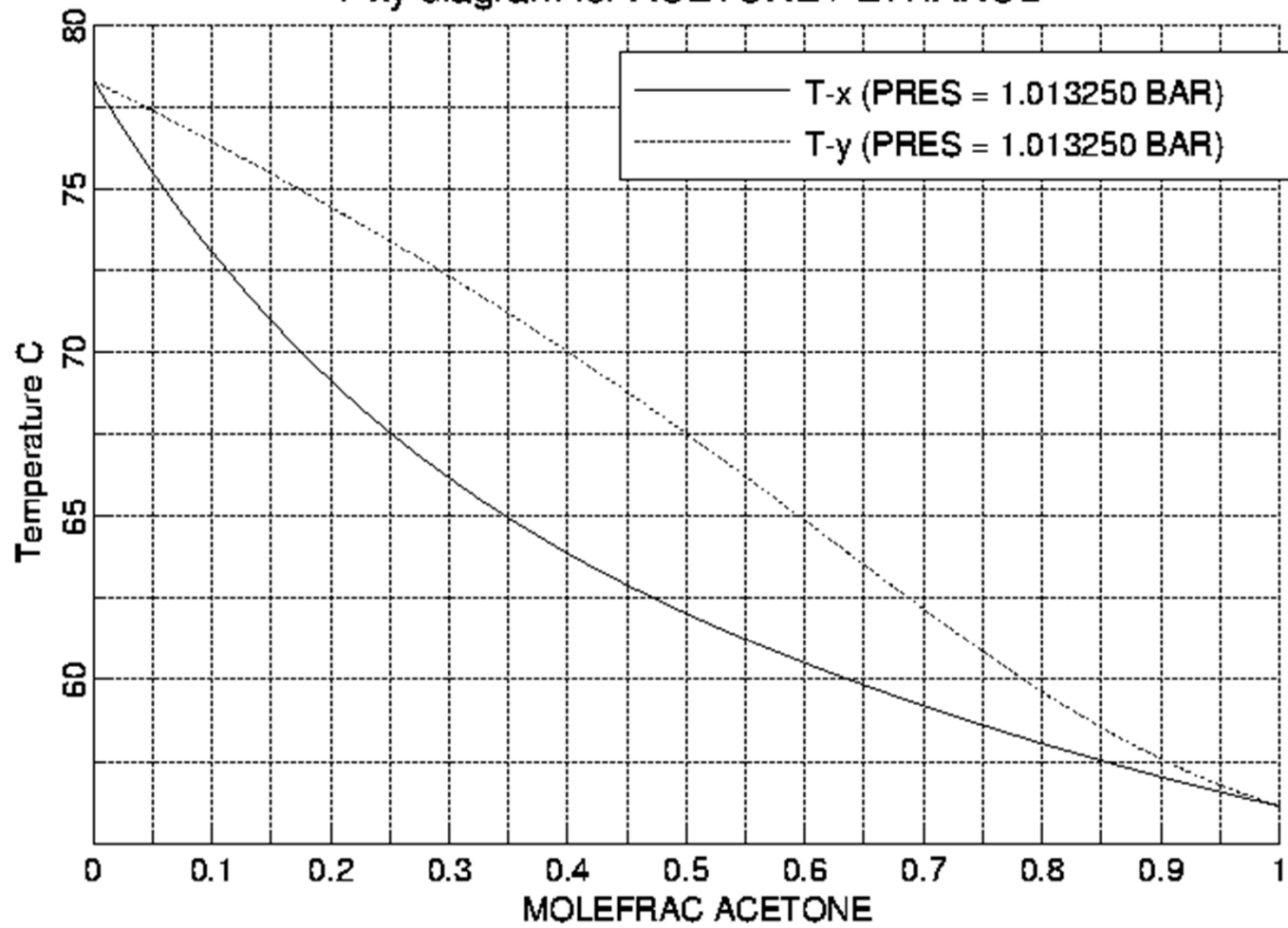
# Frakční destilace



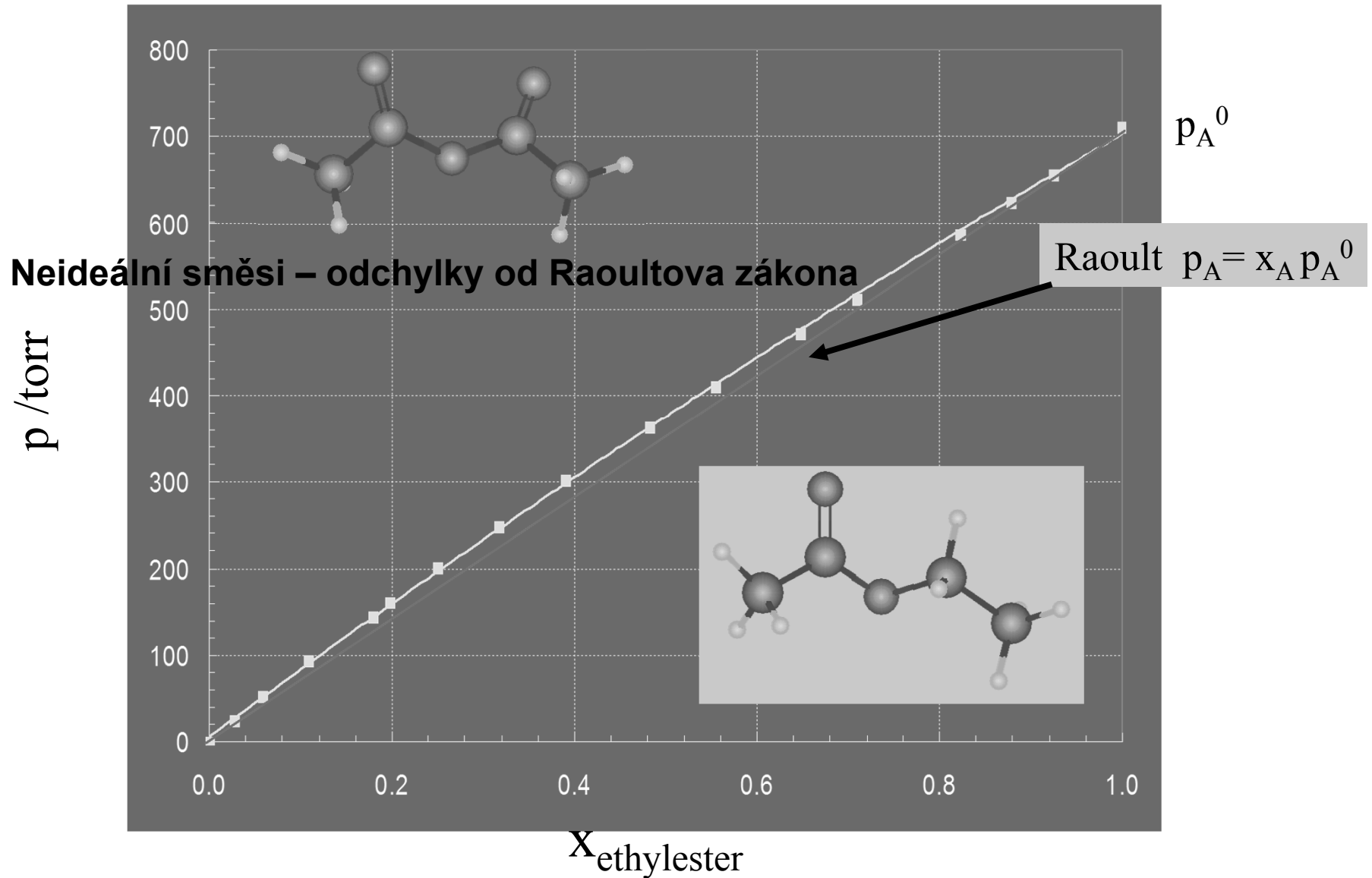
T-xy diagram for HEXANE / PENTANE



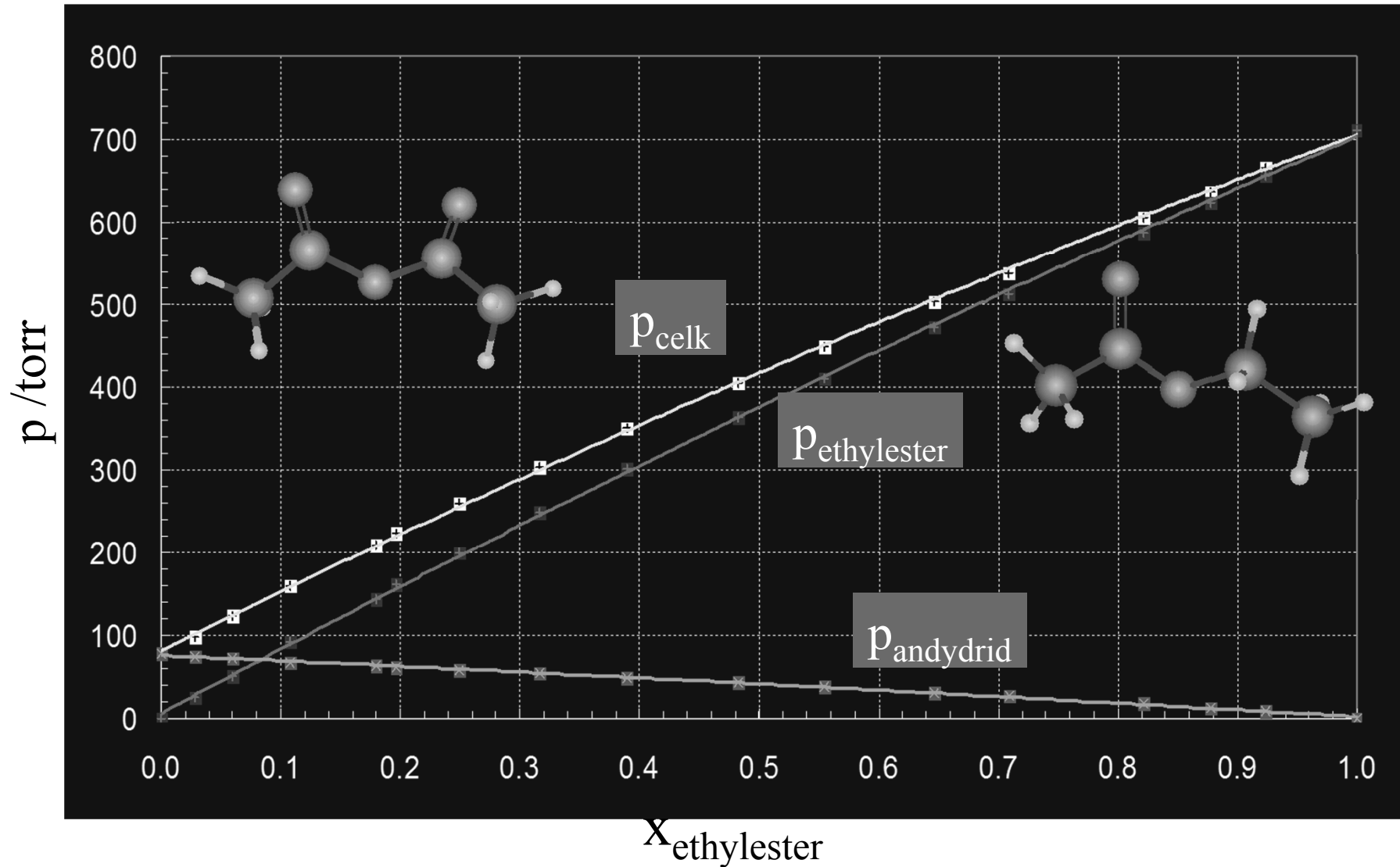
T-xy diagram for ACETONE / ETHANOL



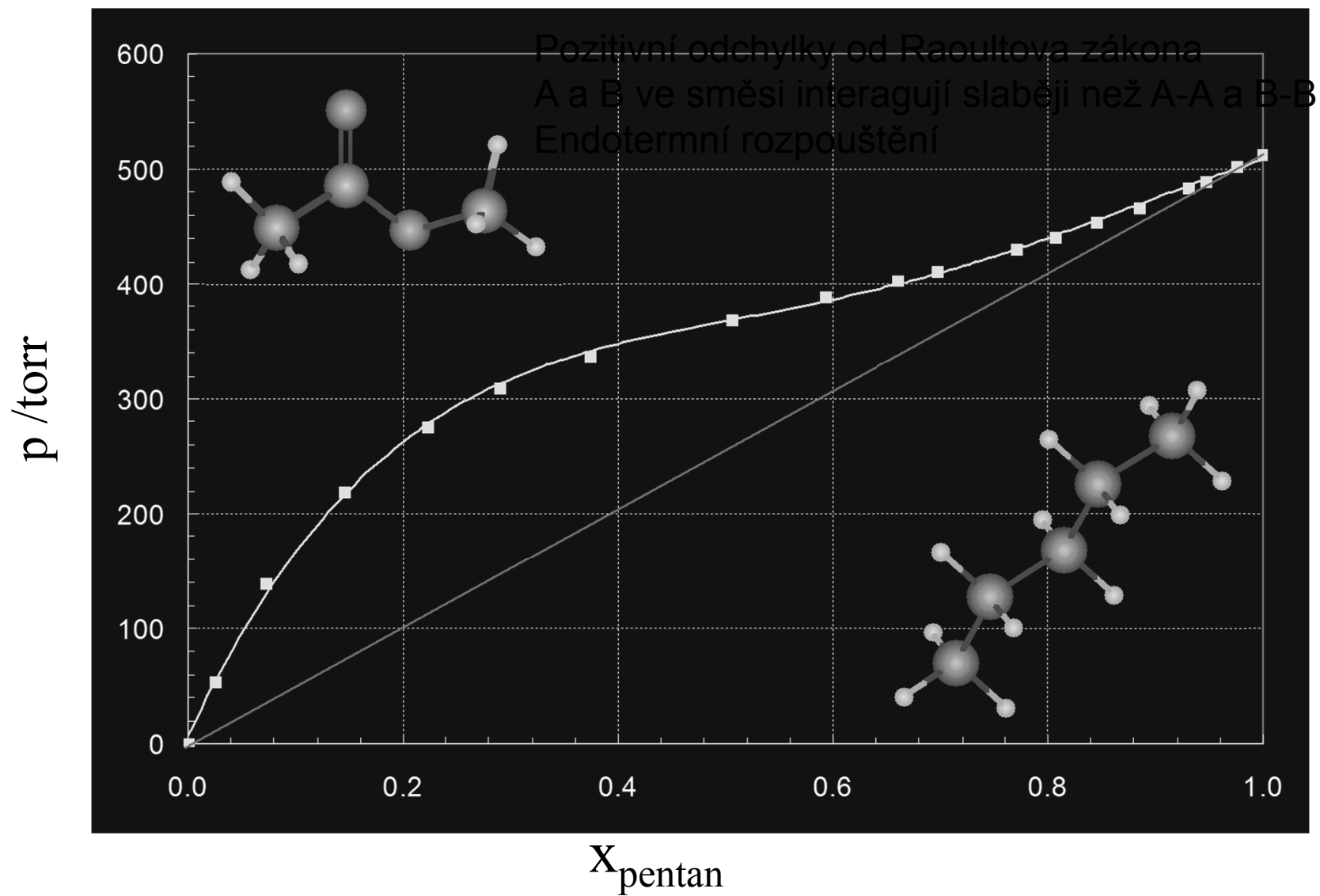
# Tenze par ethylesteru kys. octové v anhydridu kys. octové



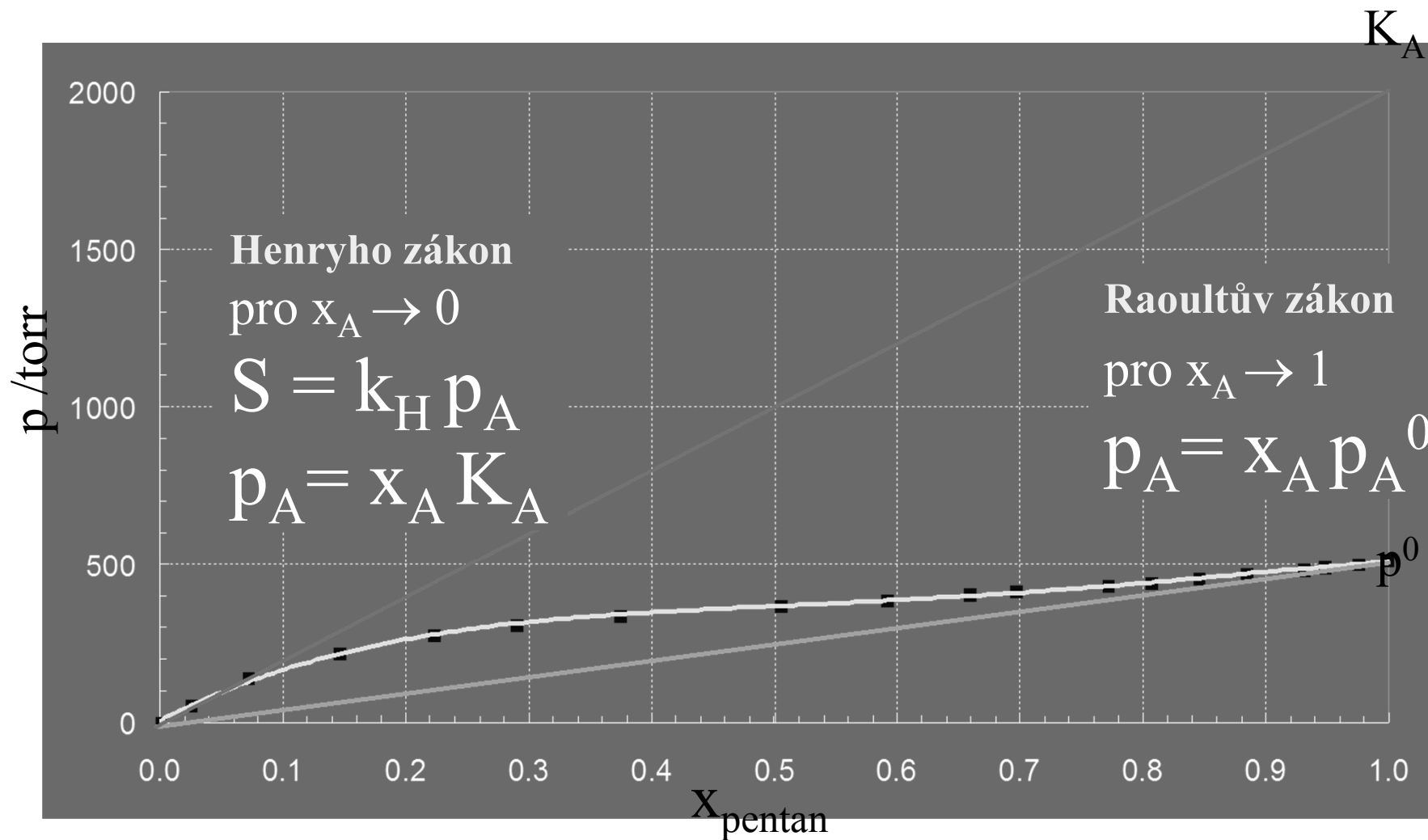
# Celkový tlak ethylesteru a anhydridu kys. octové



# 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

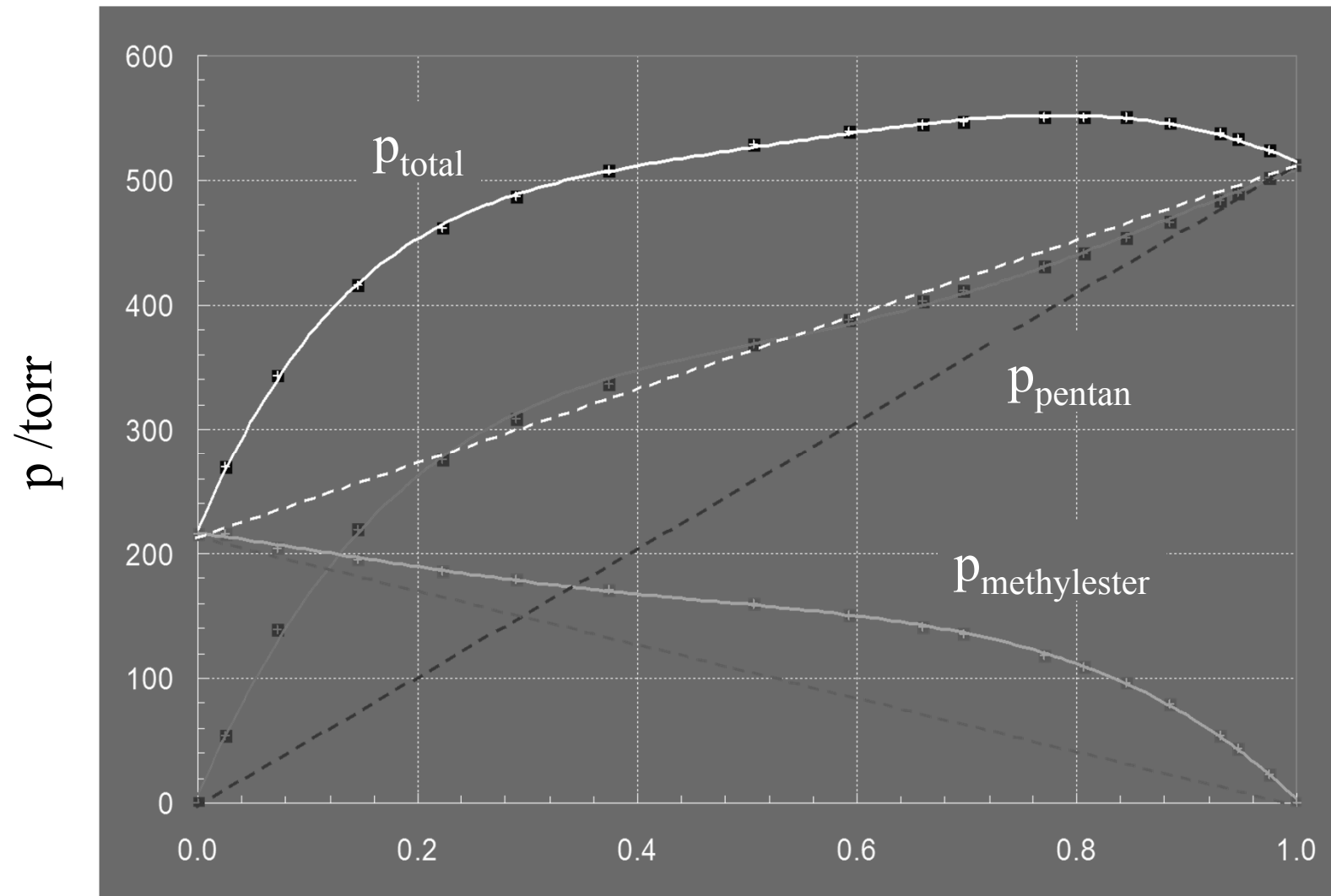
Molární rozpustnost je úměrná parciálnímu tlaku složky nad roztokem. Tlak páry složky je úměrný molárnímu zlomku v roztoku.

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

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

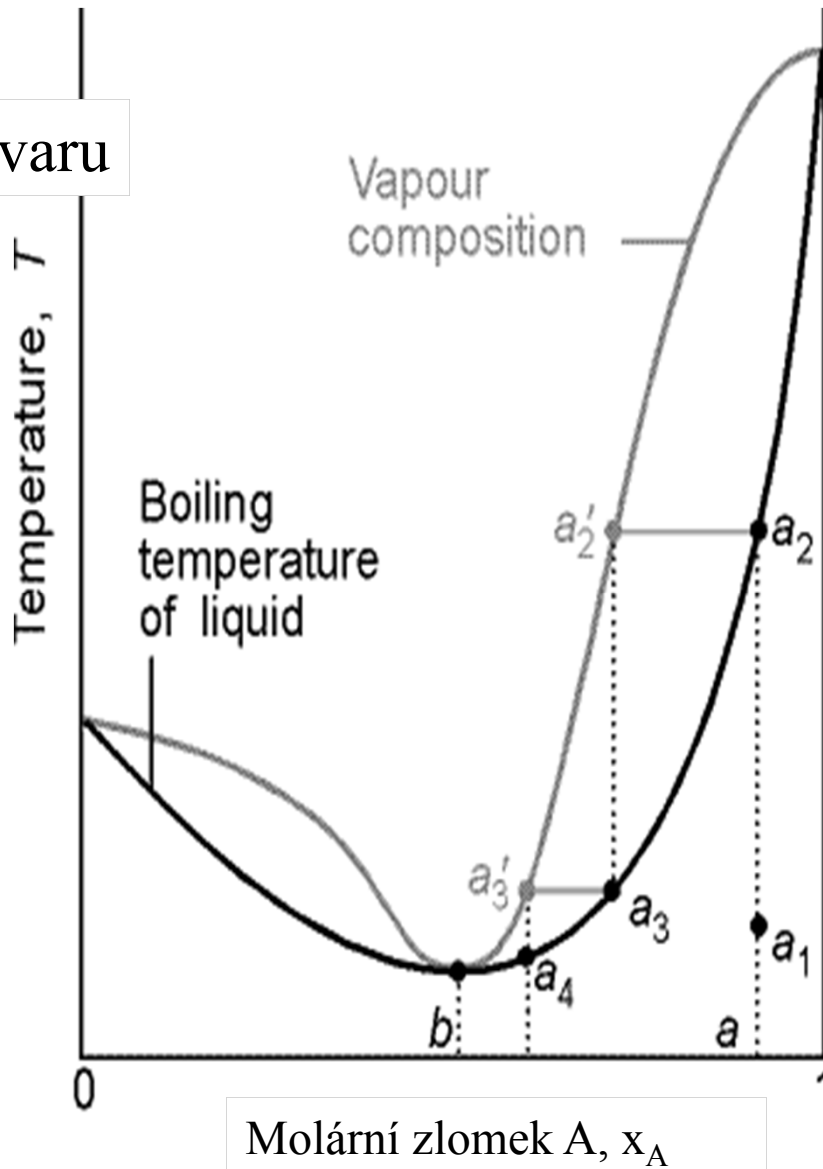


Izotermický  $T = \text{konst.}$

$X_{\text{pentan}}$

# Azeotropická směs s min. $T_v$ (max. $p$ )

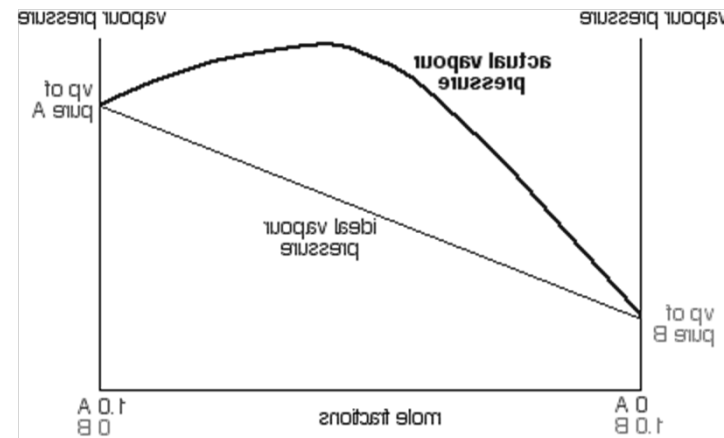
teplota varu



Ethanol – voda

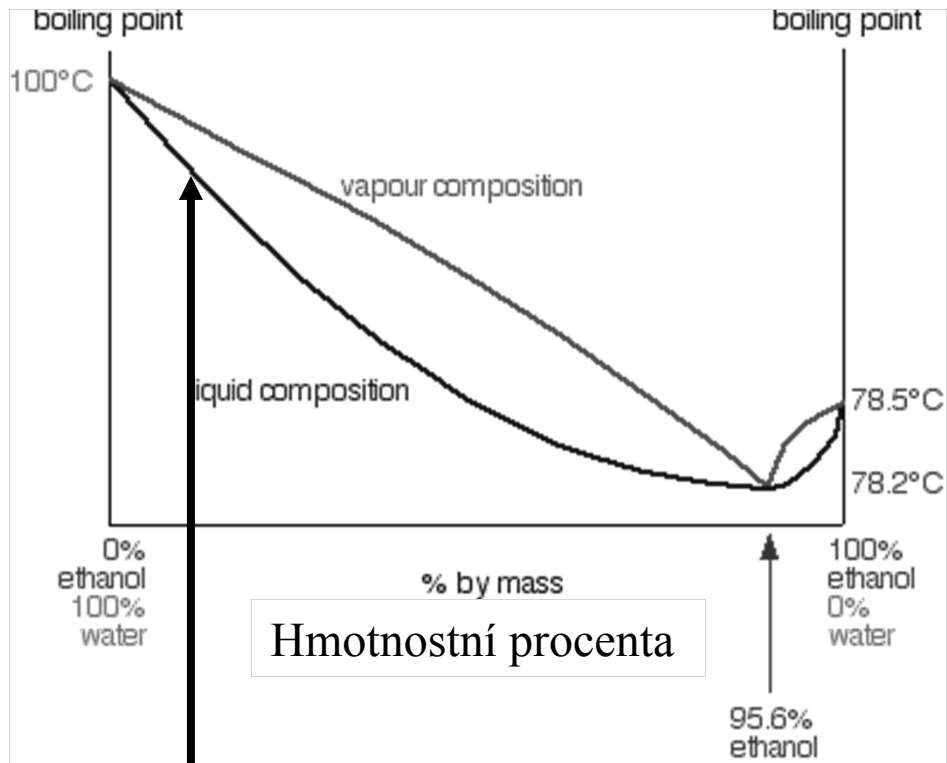
Pozitivní odchylky od Raoultova zákona, A a B ve směsi interagují slaběji než A-A a B-B, směs se vypařuje snadněji než čisté látky

Endotermní rozpouštění



# Azeotropická směs s min. $T_v$ (max. $p$ )

teplota varu



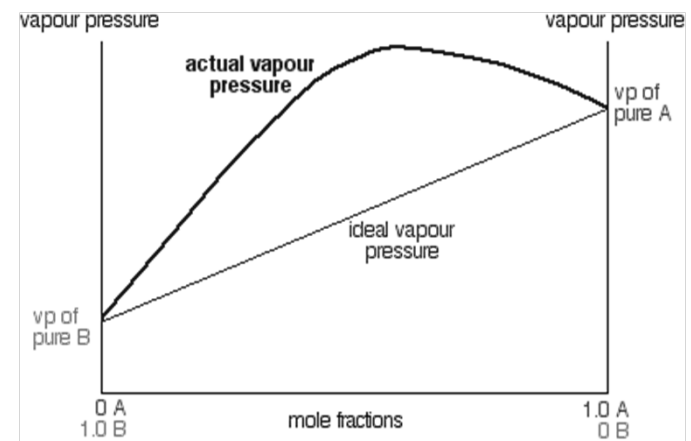
Frakční destilací lze získat ethanol max. 95.6% v destilátu a čistou vodu v destilačním zbytku

Ethanol – voda

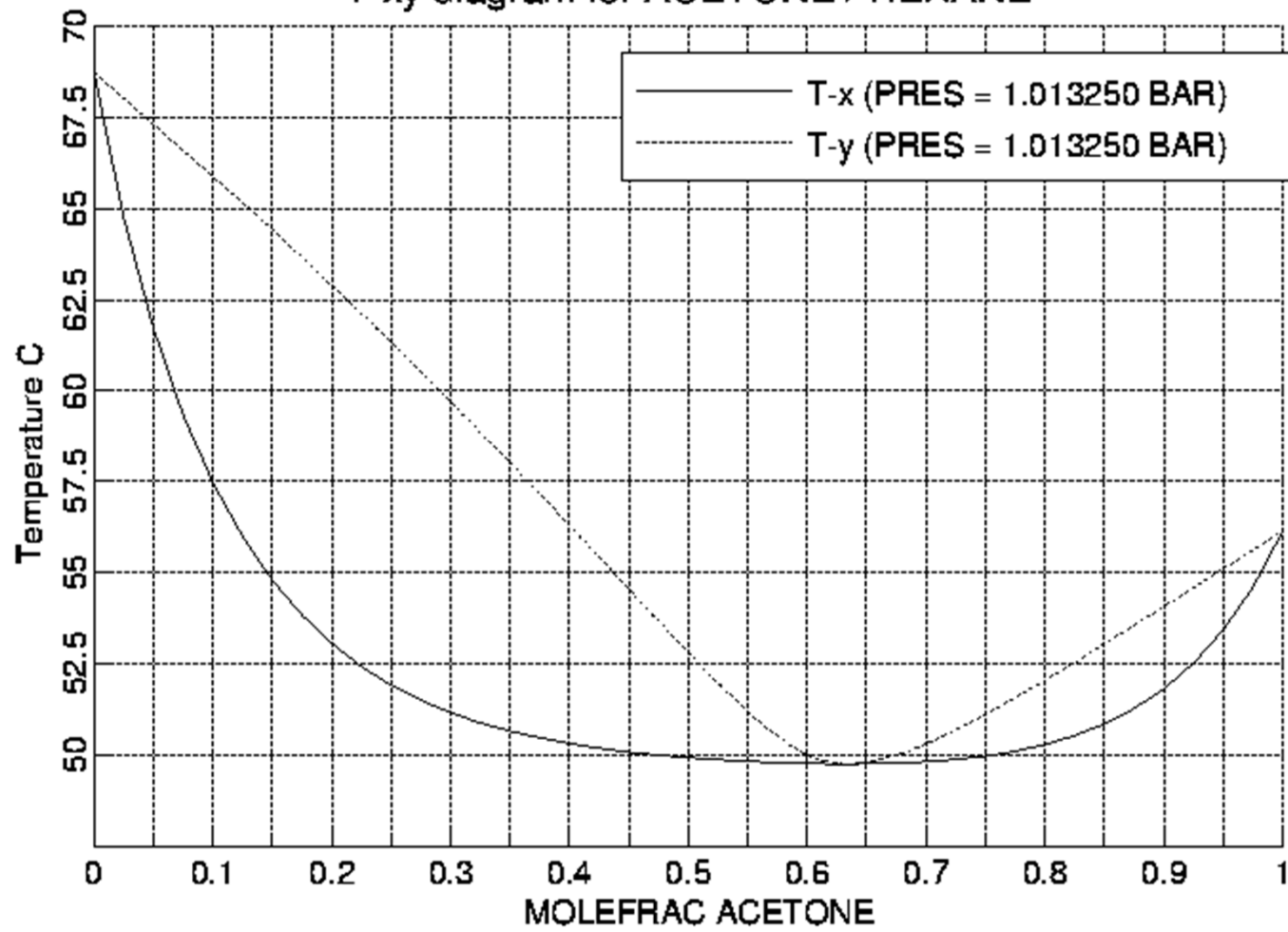
$$w = 95.6\% \quad x = 0.895$$

Pozitivní odchylky od Raoultova zákona, A a B ve směsi interagují slaběji než A-A a B-B, směs se vypařuje snadněji než čisté látky

Endotermní rozpouštění

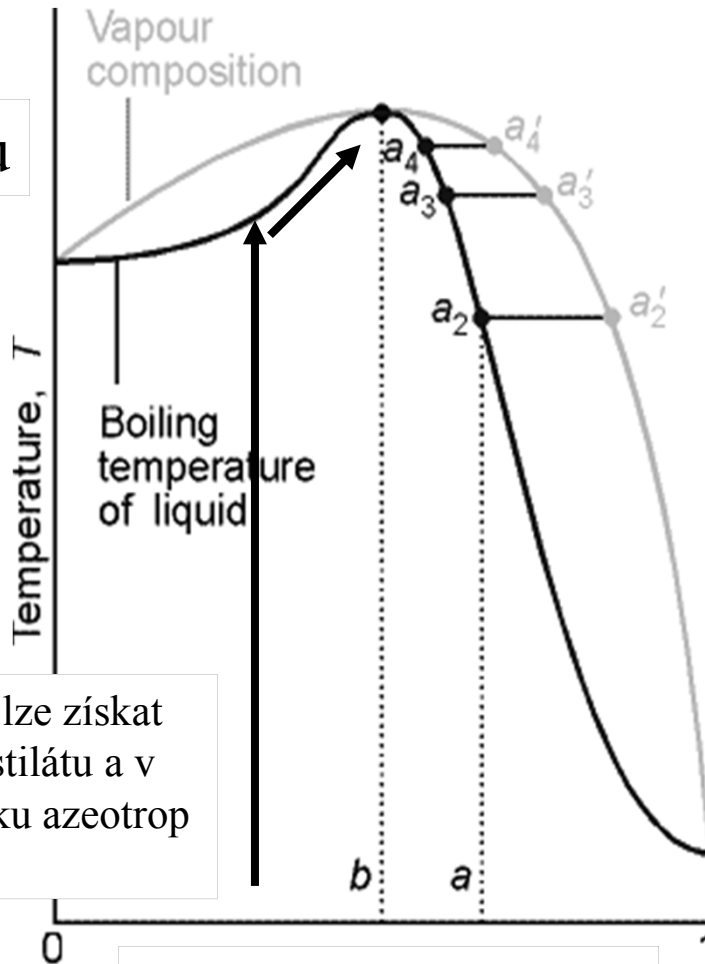


T-xy diagram for ACETONE / HEXANE



# Azeotropická směs s max. $T_v$ (min. $p$ )

teplota varu



Frakční destilací lze získat čistou vodu v destilátu a v destilačním zbytku azeotrop HCl 20.2%

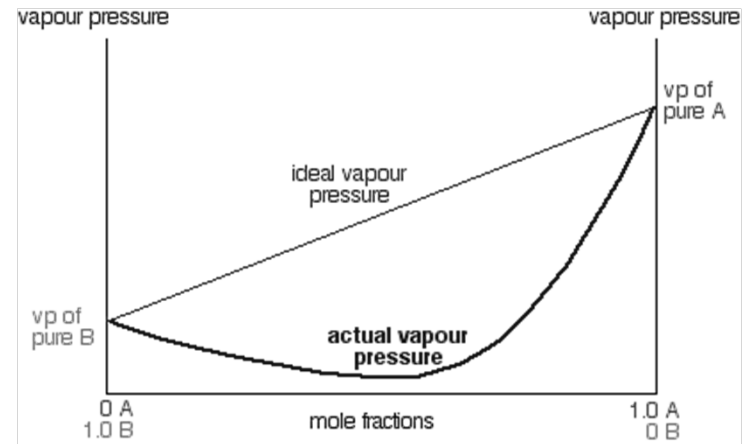
Molární zlomek HCl

HCl – voda

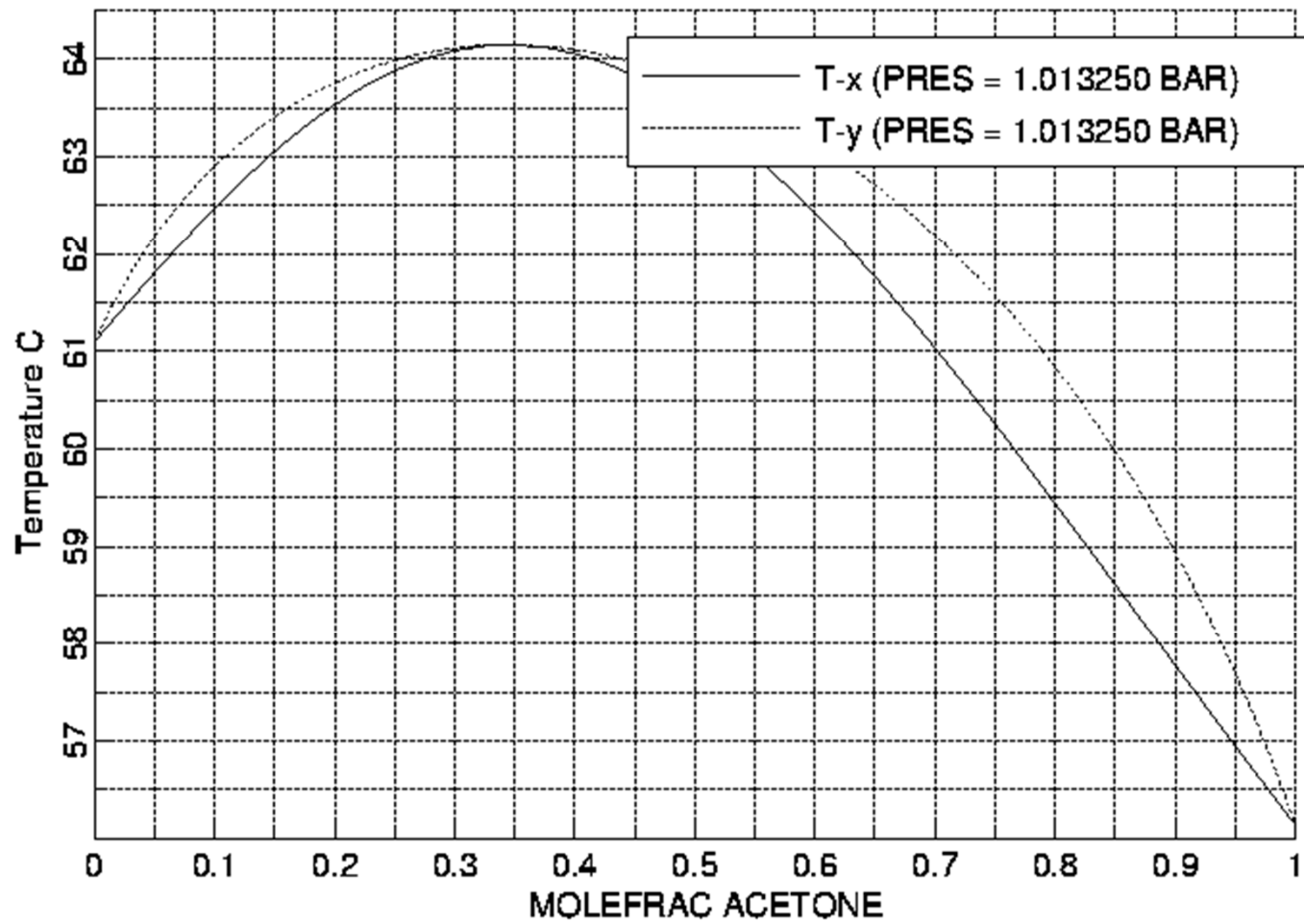
108.584 °C

20.222 % HCl

Negativní odchylky od Raoultova zákona, A a B ve směsi interagují silněji než A-A a B-B  
Exotermní rozpouštění



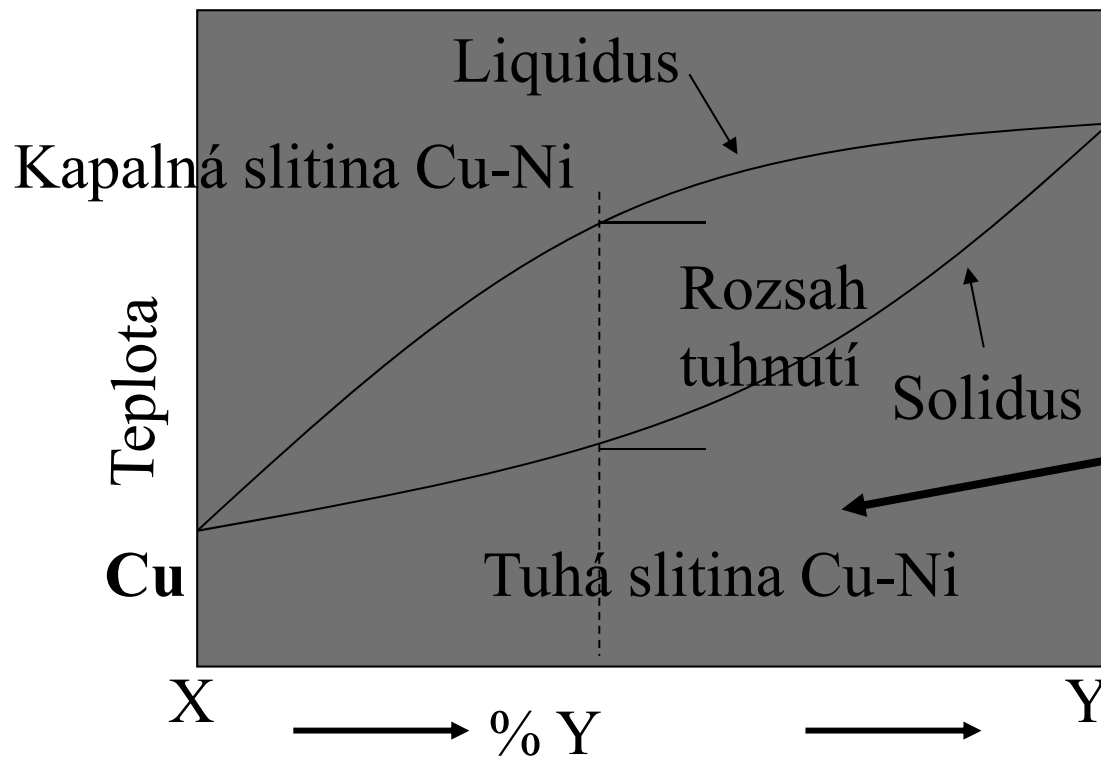
T-xy diagram for ACETONE / CHLOROFORM



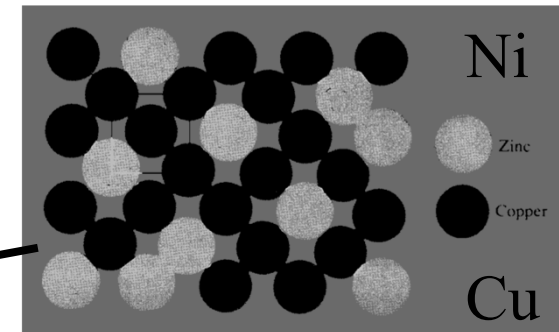
# Dvě složky dokonale mísitelní v (l) i (s)

Substituční slitina Cu-Ni

Izobarický:  $p = \text{konst.}$



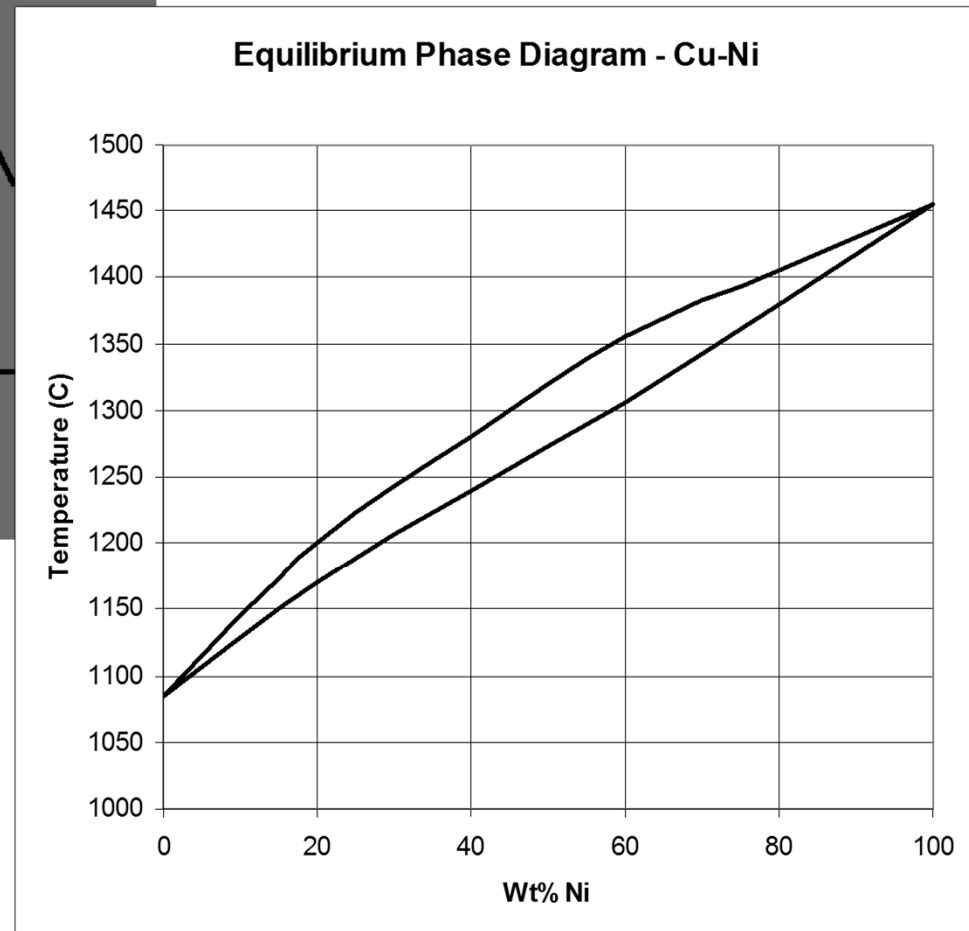
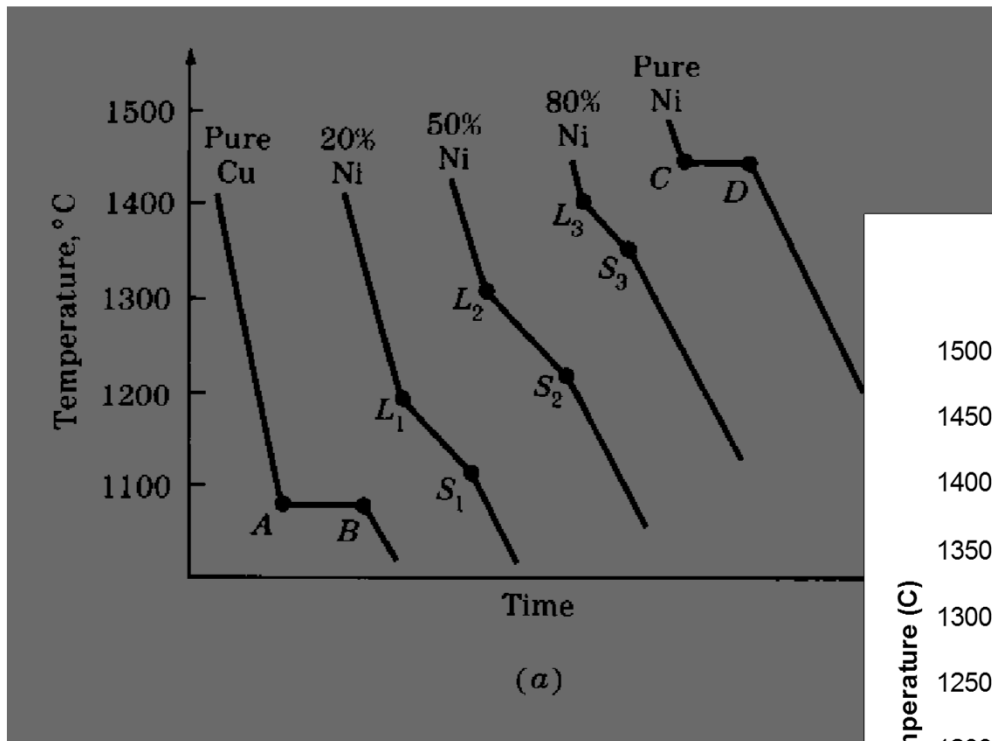
Ni – teplota tání



Poloměry  $\pm 15\%$   
Podobné elektronegativity  
Podobné mocenství  
Stejná krystalová struktura

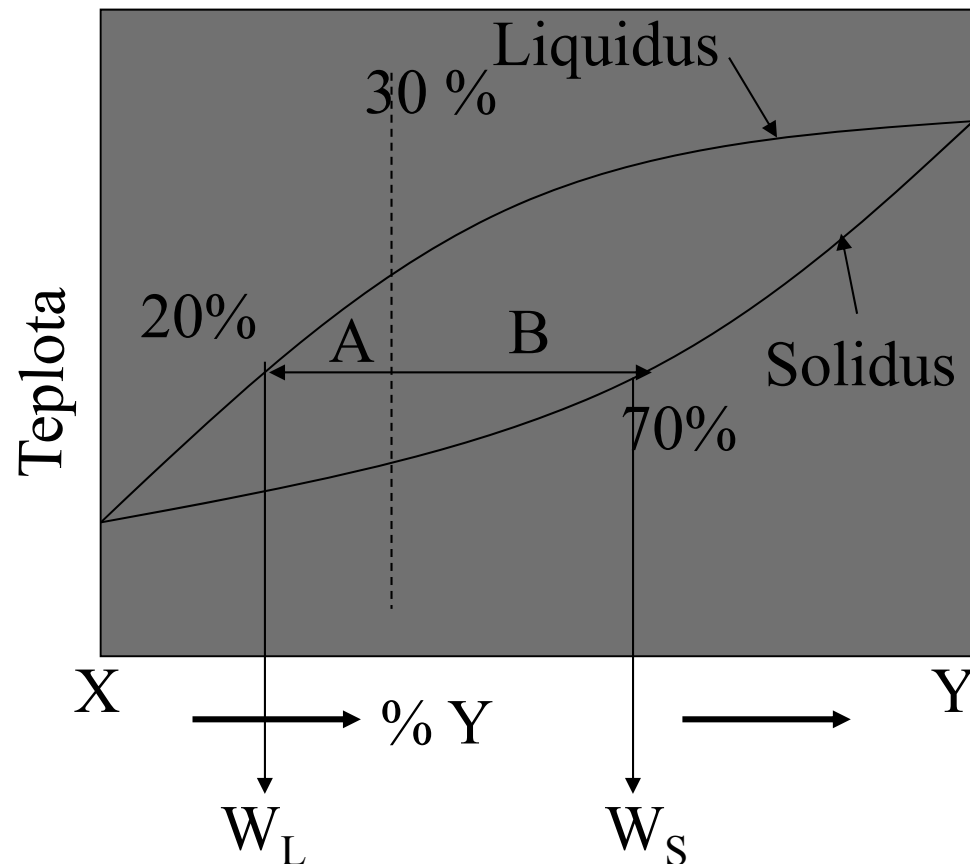


# Křivky tuhnutí slitiny Cu-Ni



# Pákové pravidlo

Hmotnostní poměr kapalné a pevné fáze



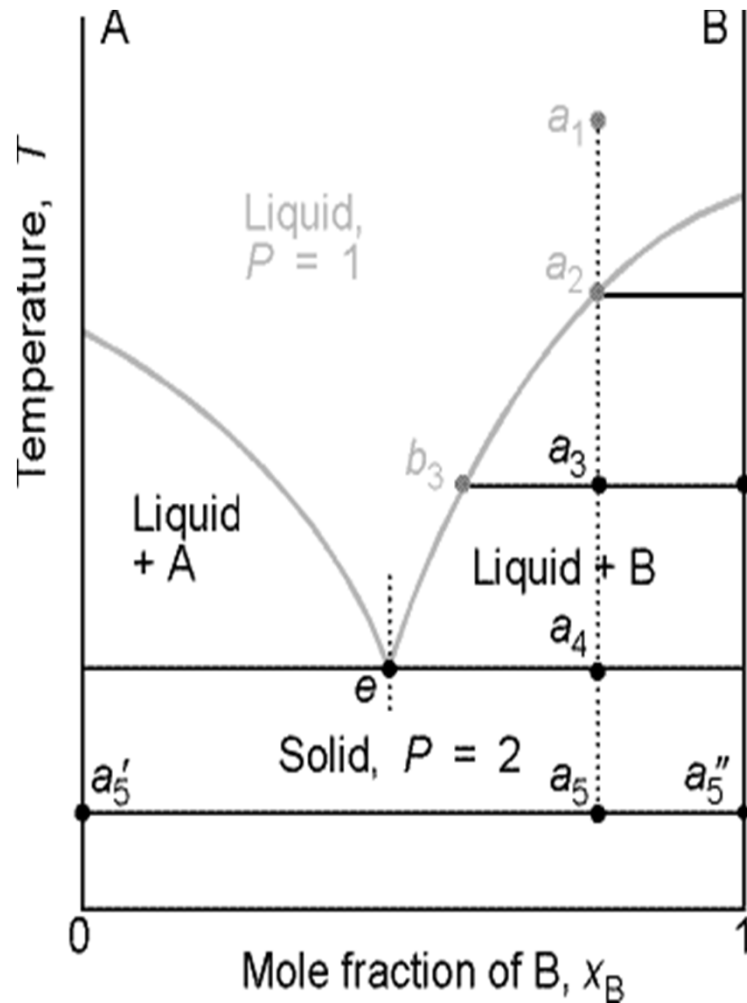
$$W_S = A / (A + B)$$

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

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

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

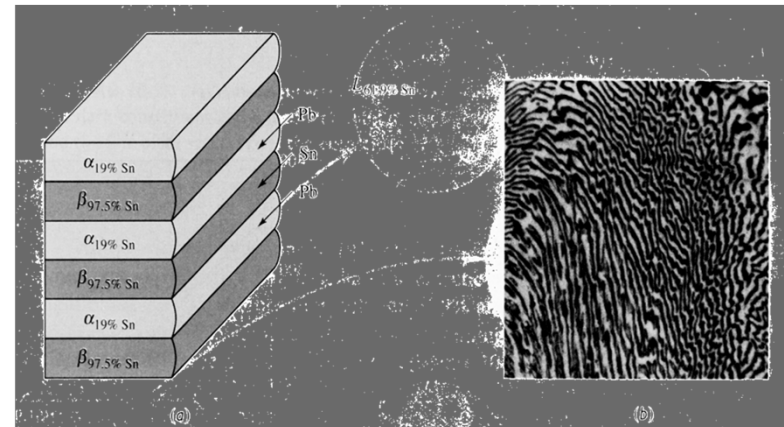
# Dvě složky dokonale mísitelné v (l) a dokonale nemísitelné v (s)

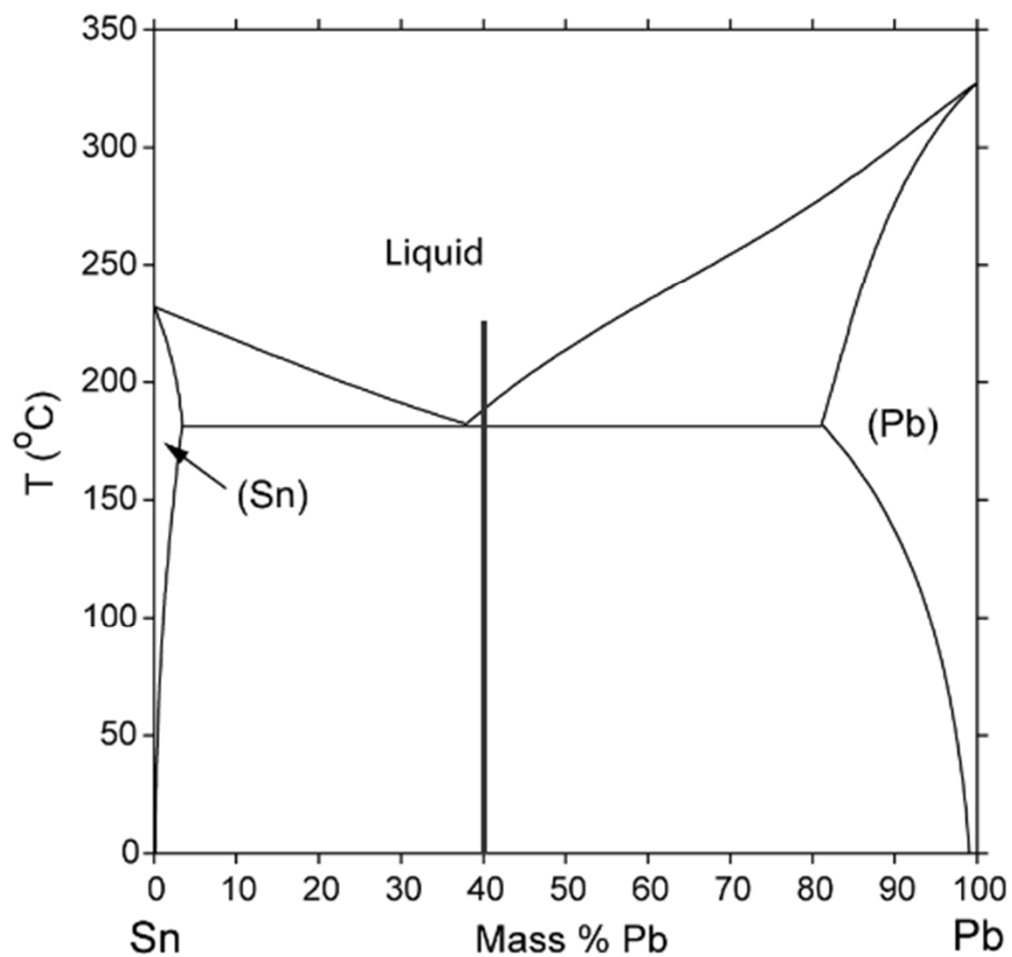
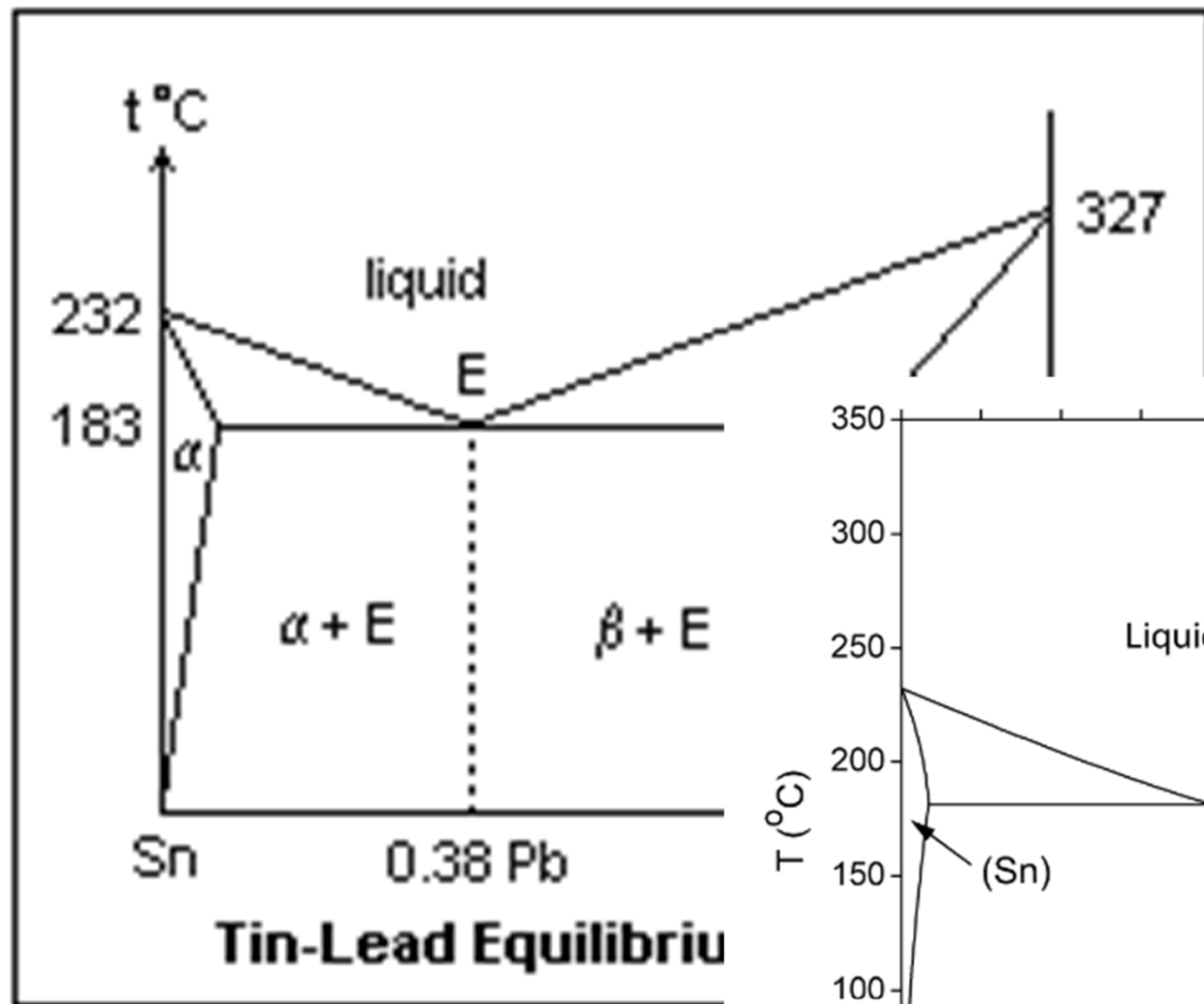


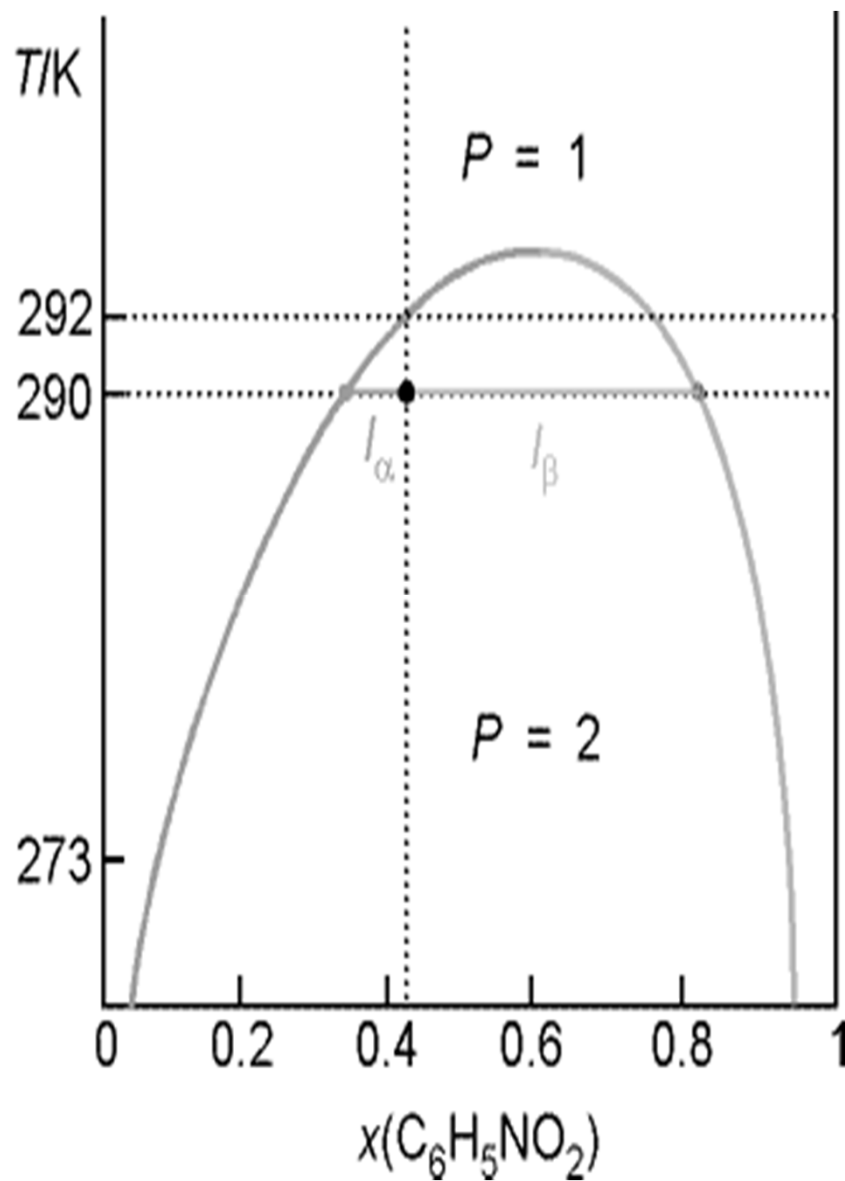
Eutektikum

Při eutektickém složení taje směs při nejnižší teplotě přímo na kapalinu

Pb-Sn pájka (Pb 38%) taje při 183 °C  
cín 232 °C a olovo 327 °C

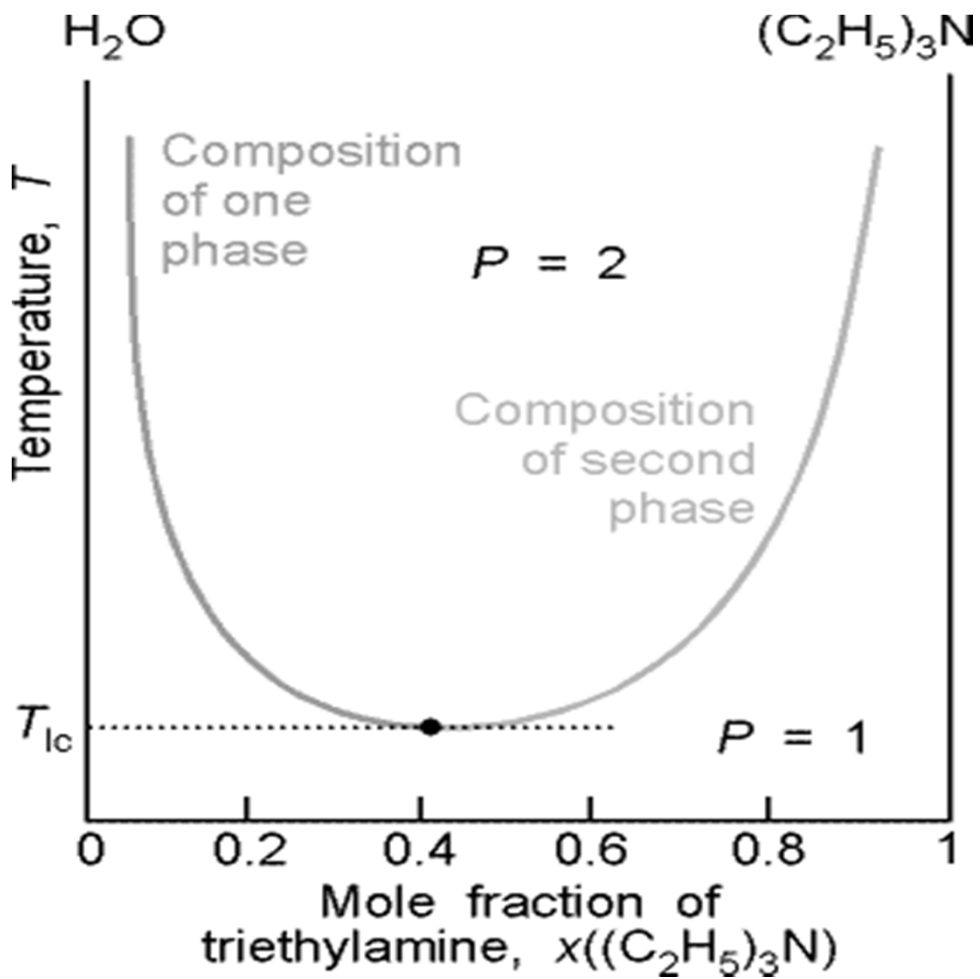






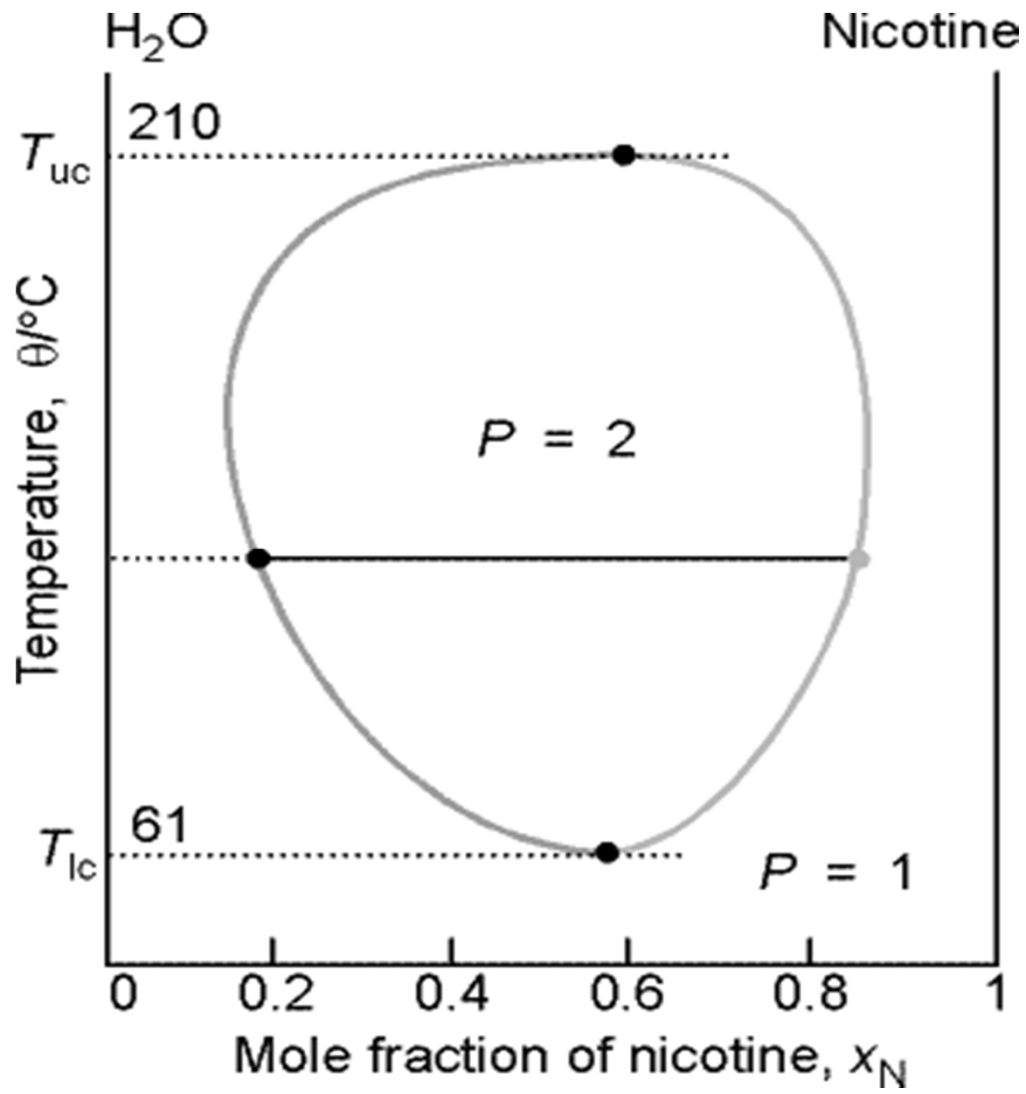
Omezeně mísitelné kapaliny  
Hexan- nitrobenzen

Horní kritická teplota



Omezeně mísitelné kapaliny  
Voda - triethylamin

Dolní kritická teplota



Omezeně mísitelné kapaliny  
Voda - nikotin

Dolní a horní kritická teplota