

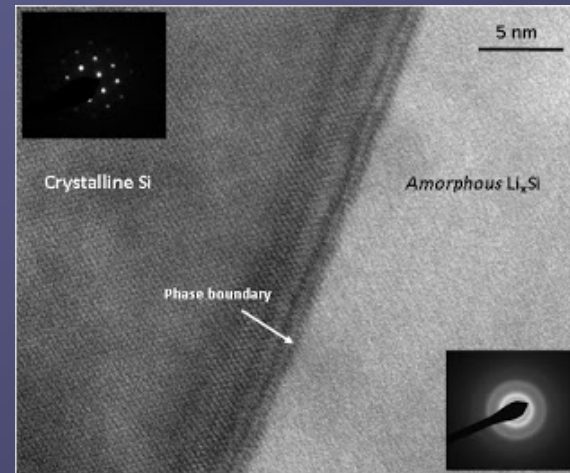
Fázové heterogenní rovnováhy

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 + nasycená pára, nasycený roztok + pevná látka

P = 3: kapalina + nasycená pára + pevná látka

Složka (C) = čistá látka

Počet složek = minimální počet čistých látek,

Méně, pokud jsou vázány chemickou reakcí: CaCO_3 , CO_2 , 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
 $\mu(\alpha) = \mu(\beta)$, $\mu(\beta) = \mu(\gamma)$, $\mu(\gamma) = \mu(\delta)$,
rovnost chemických potenciálů složky v P fázích ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$)
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)

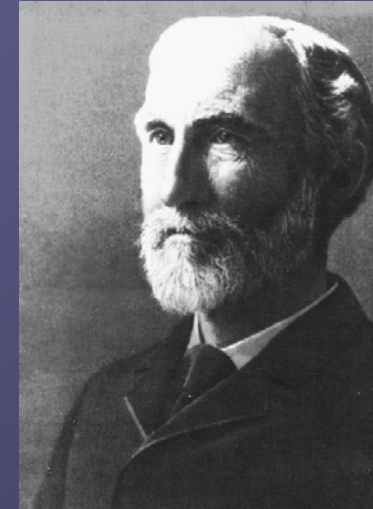
Složky (C)

Pro $C = 1$ jednosložková soustava

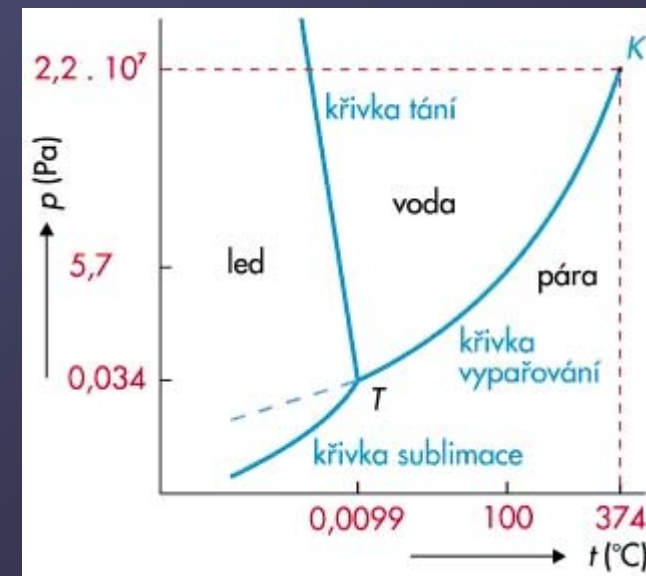
$P = 1$ $V = 2$ plocha

$P = 2$ $V = 1$ 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 (molární zlomky)

pro více než 1 složku v soustavě musí být fázový diagram 3 a vícerozměrný

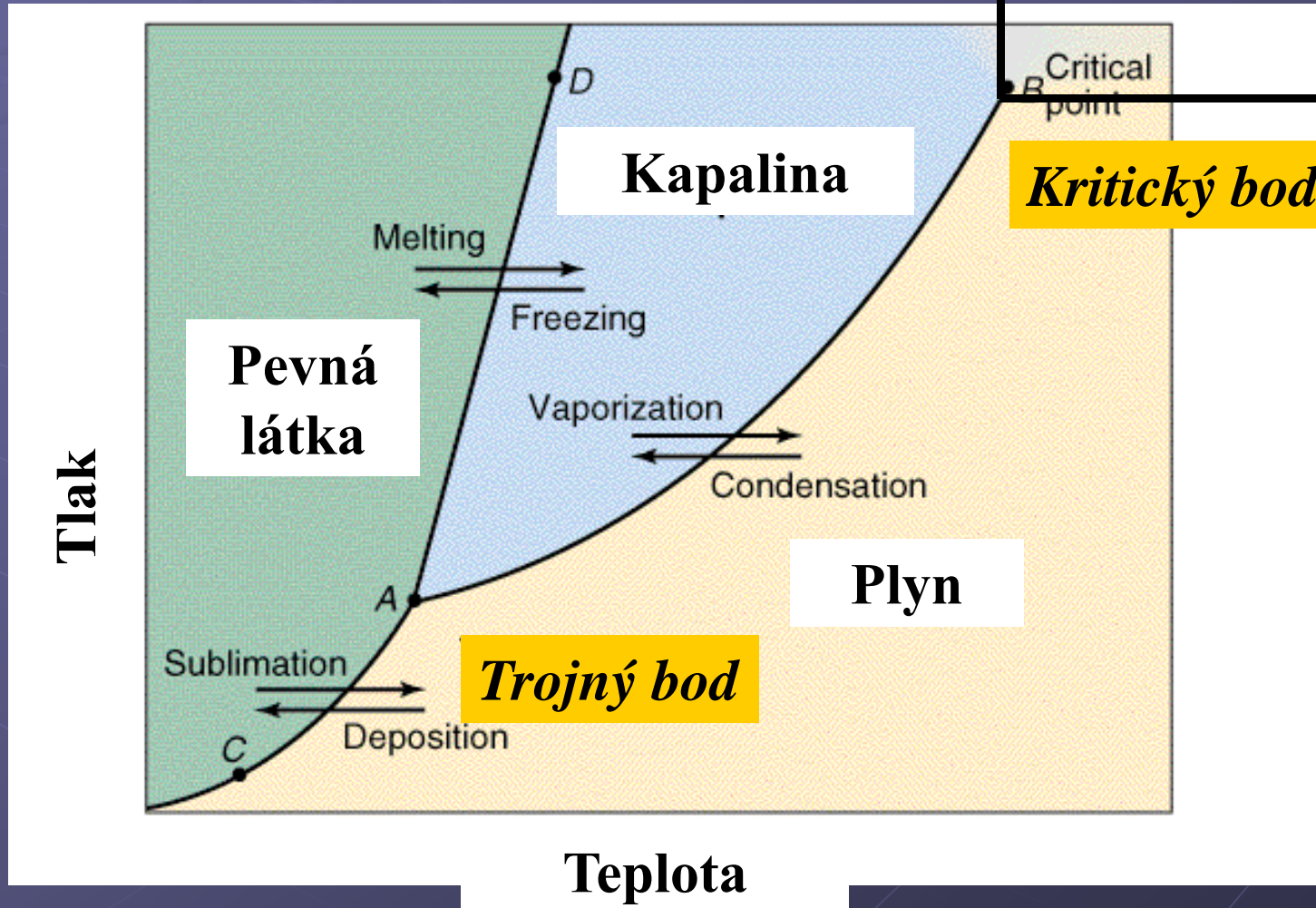
Řezy fázovým diagramem – některé proměnné držíme konstantní:

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

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

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

p-T fázový diagram



p-T fázový diagram

Trojný bod – Teplota a tlak při nichž jsou tři fáze v rovnováze

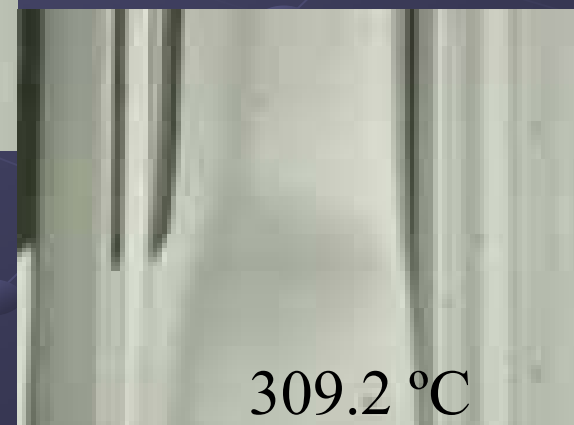
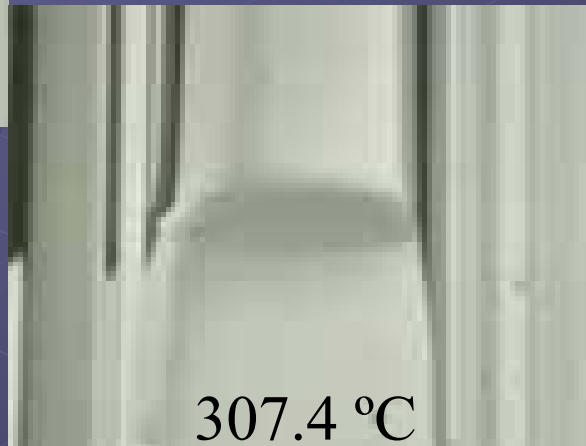
Kritický bod – zakončuje křivku vypařování, nad k. b. jsou kapalná a plynná fáze nerozlišitelné, zmizí meniskus

- *Kritická teplota* - minimální teplota pro zkapalnění plynu zvýšeným tlakem. Plyn, který má teplotu vyšší než je k. t., nelze žádným stlačováním zkapalnit
- *Kritický tlak* - minimální tlak, který je při k. t. nutný pro zkapalnění plynu

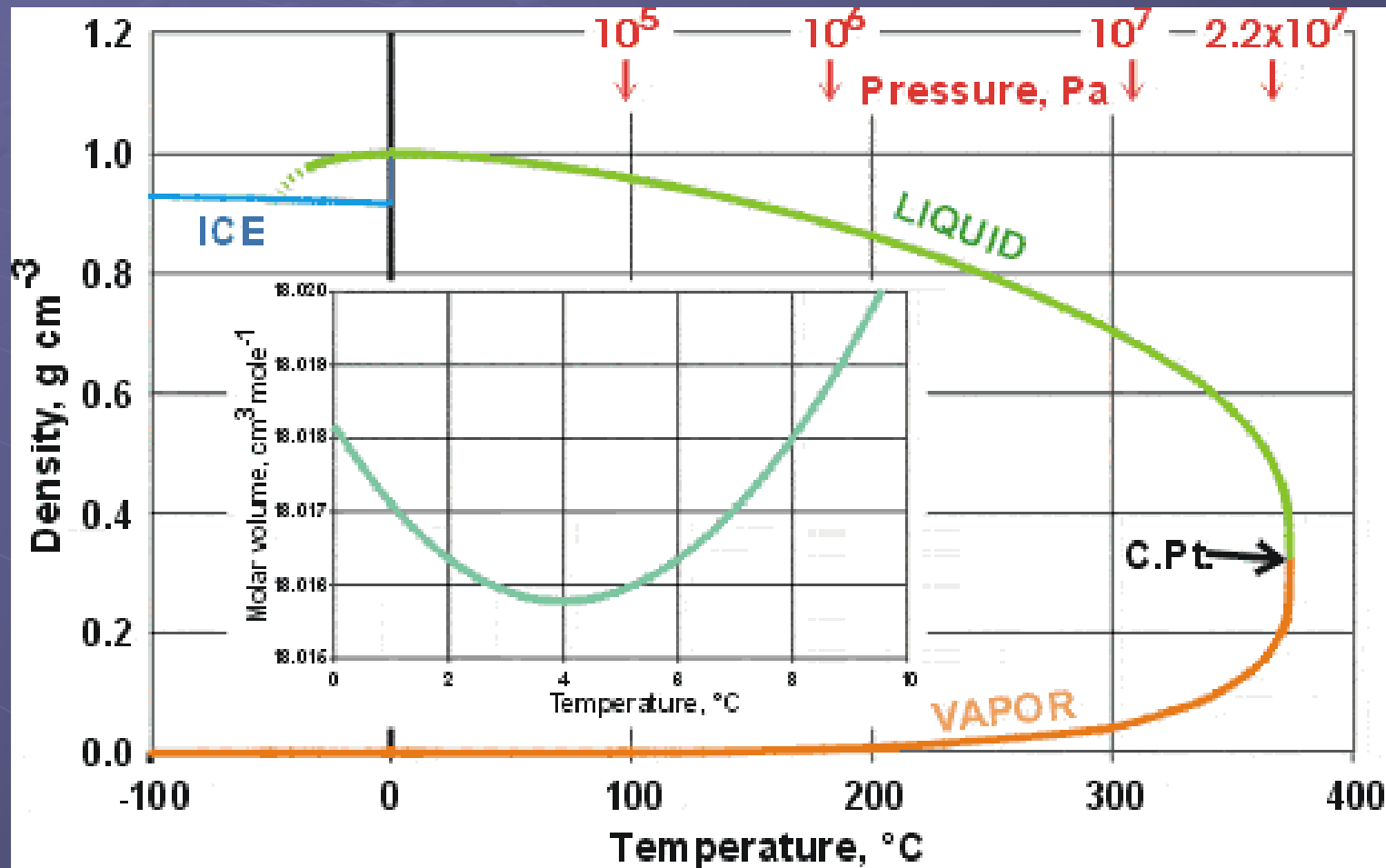
Kritický bod benzenu



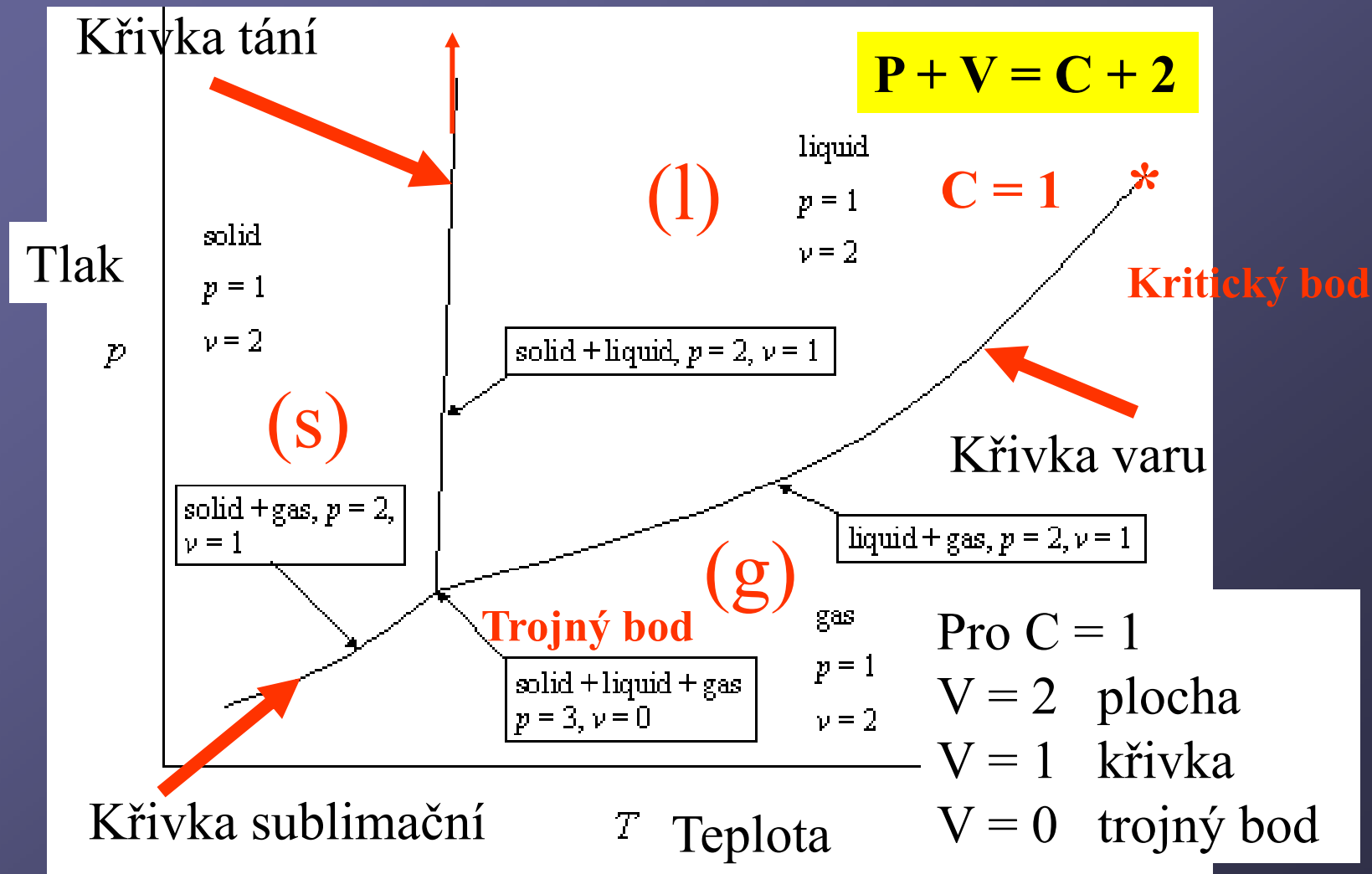
Zmizí fázové rozhraní mezi l a g
(meniskus)



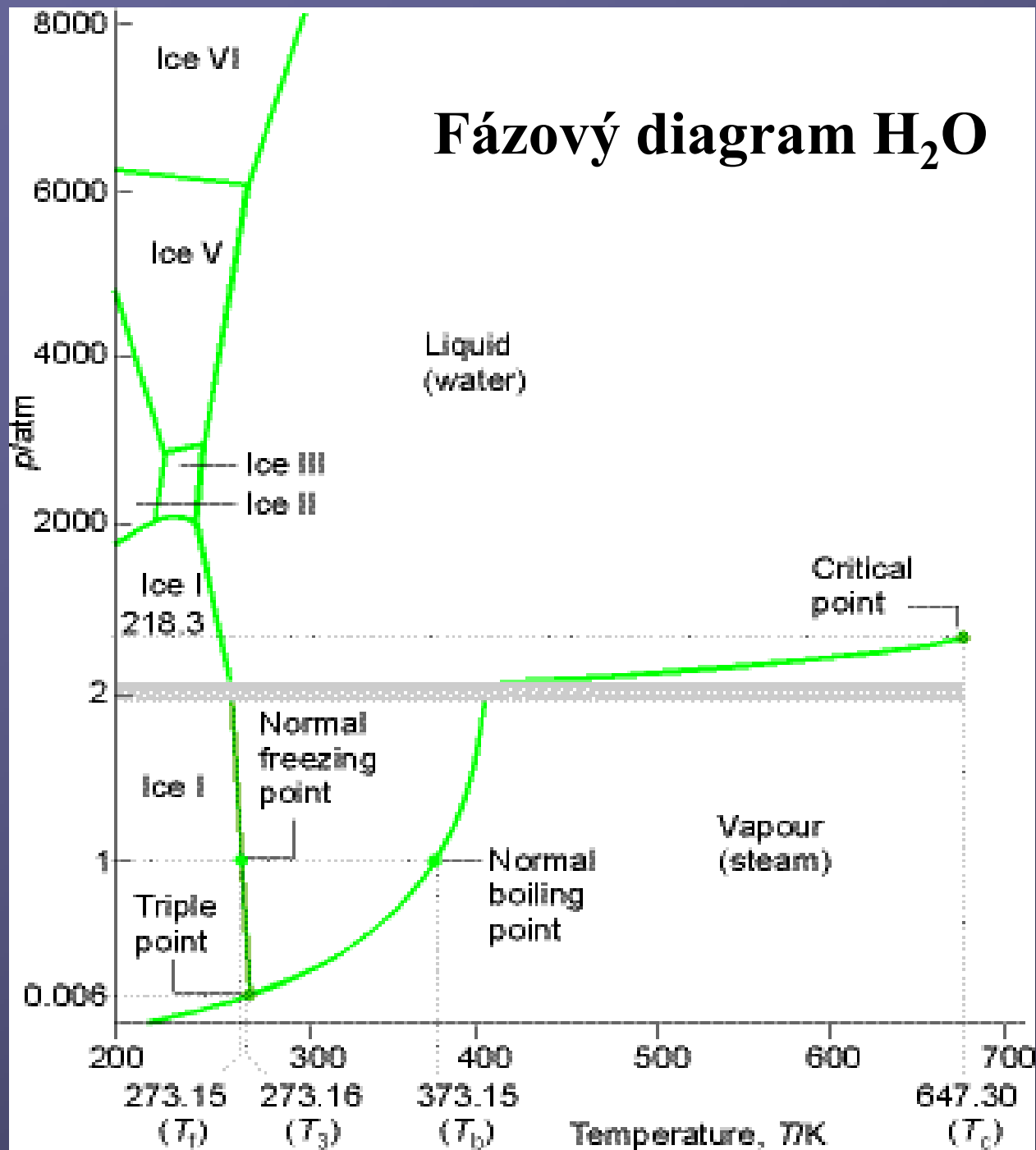
Hustota vody (g, l, s) v kritickém bodě



Fázový (p-T) diagram pro jednosložkovou (C = 1) soustavu



Fázový diagram H₂O



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

Diferenciální Clausius-Clapeyronova rovnice

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

Integrovaná Clausius-Clapeyronova rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-\Delta H_{\text{výp}}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

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


Změna tenze par vody s teplotou



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

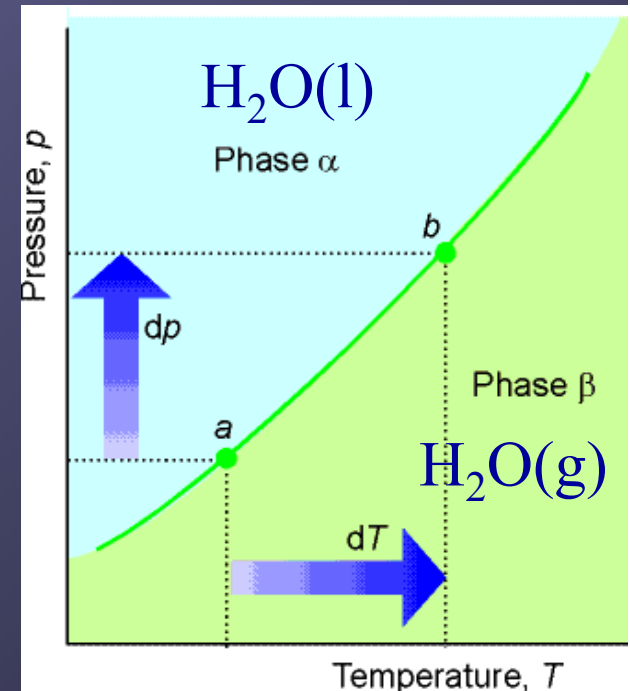
van't Hoffova rovnice

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

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

Clausius-Clapeyronova rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-\Delta H_{\text{výp}}^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$



Změna tenze par vody s teplotou

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

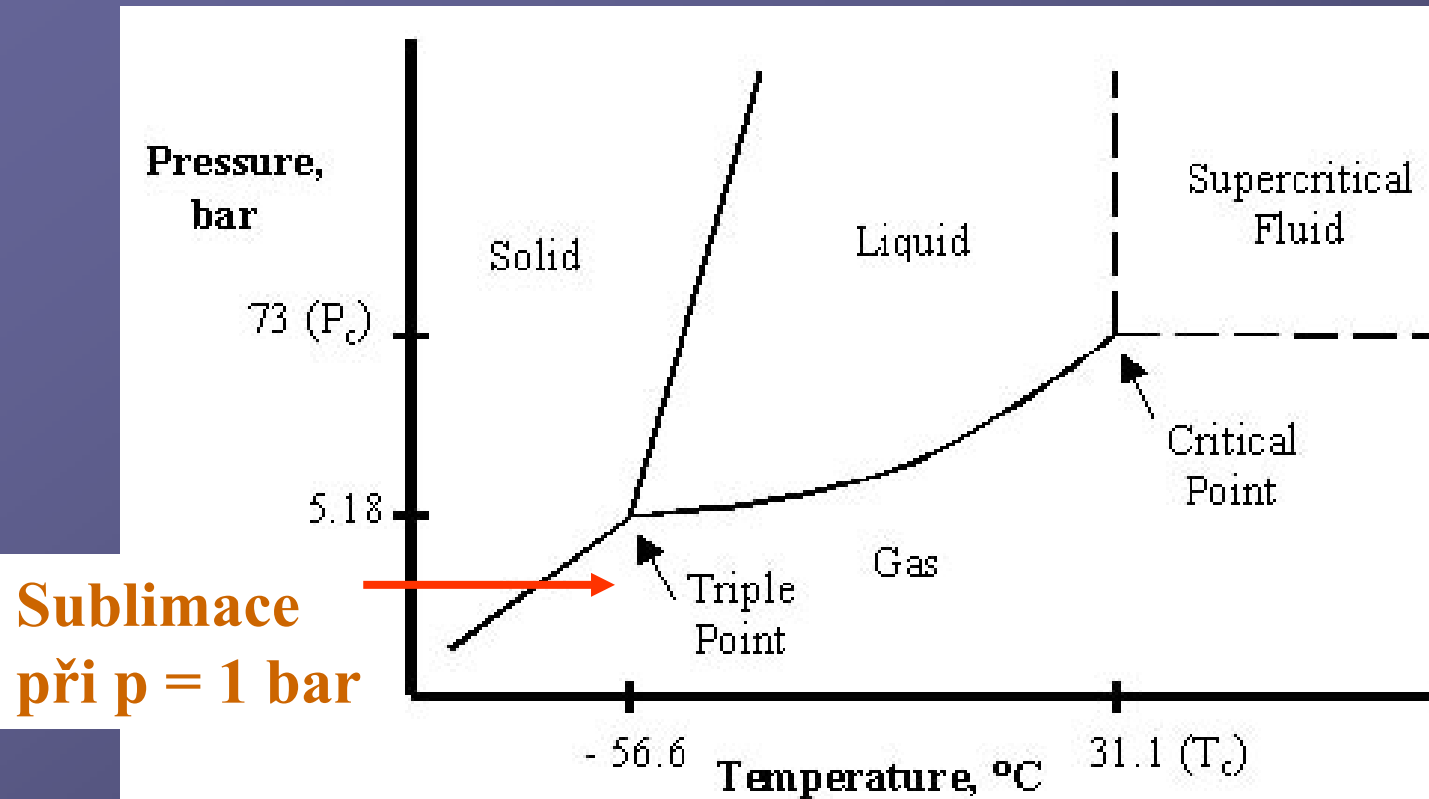
Tlak nasycené vodní páry při 50 °C = 323 K

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

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

Fázový diagram CO₂

Suchý led



**Sublimace
při p = 1 bar**

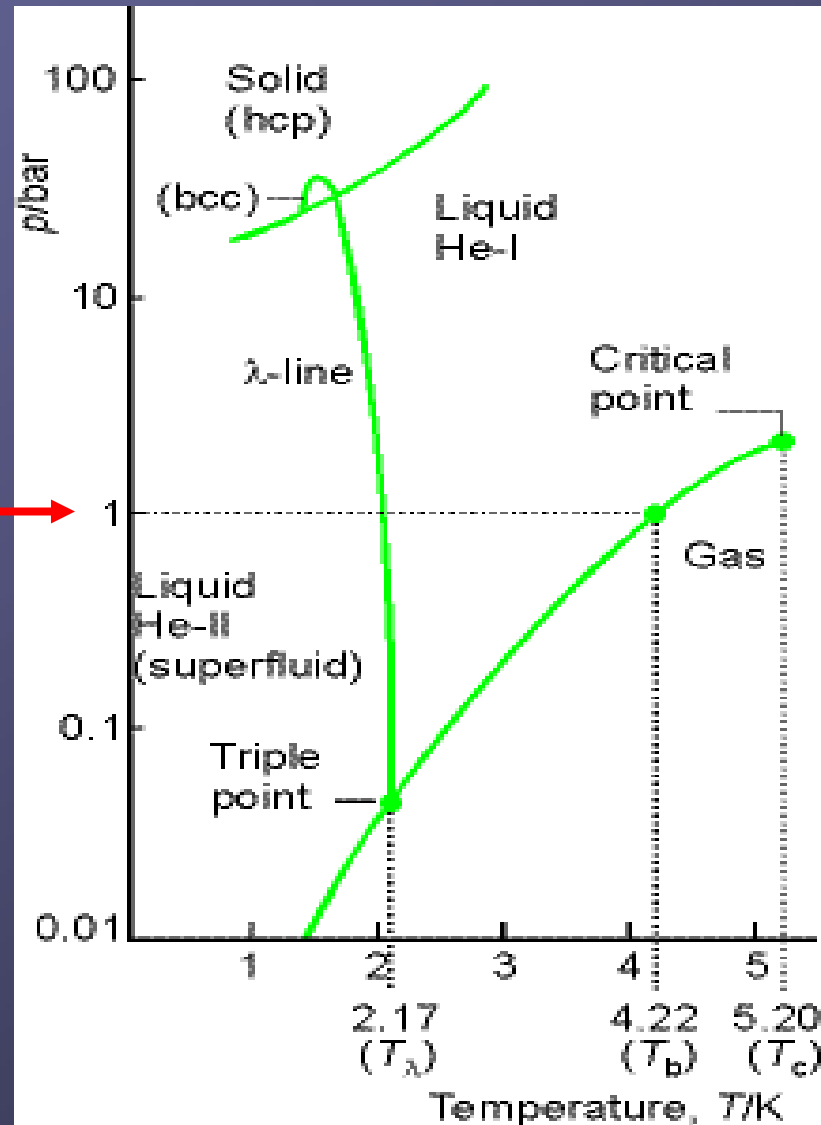
Phase Diagram for carbon dioxide.

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 jedna fáze
musí být přítomna $P = 1$

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

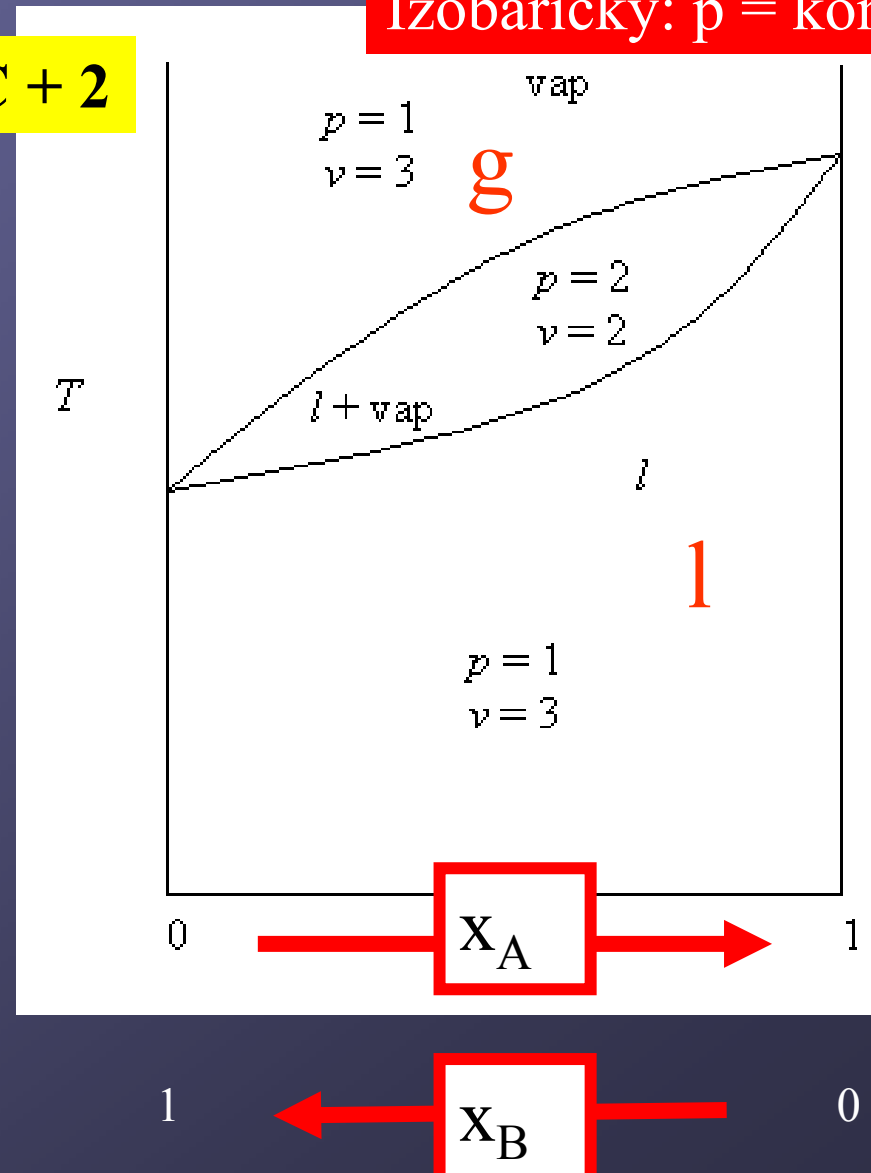
Třírozměrný diagram

$$V = 2$$

- Izotermický $T = \text{konst.}$
 p jako funkce x
- Izobarický $p = \text{konst.}$
 T jako funkce x

$$P + V = C + 2$$

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

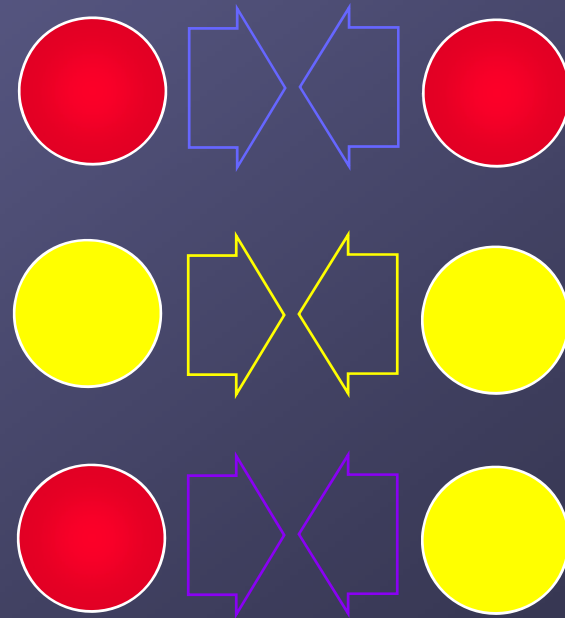
Chemicky podobné látky

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

Neideální chování kapalin:

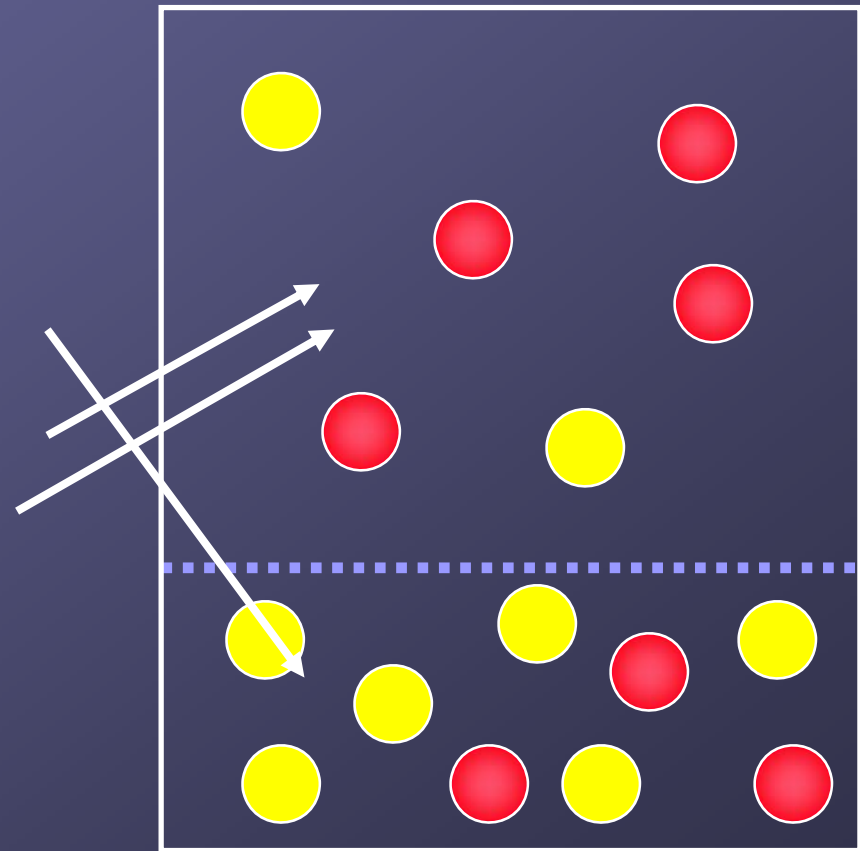
vdW interakce **A-A**, **B-B** jsou různé
(větší nebo menší) než **A-B**

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



Rovnováha $l \rightleftharpoons g$ ve směsi dvou kapalin

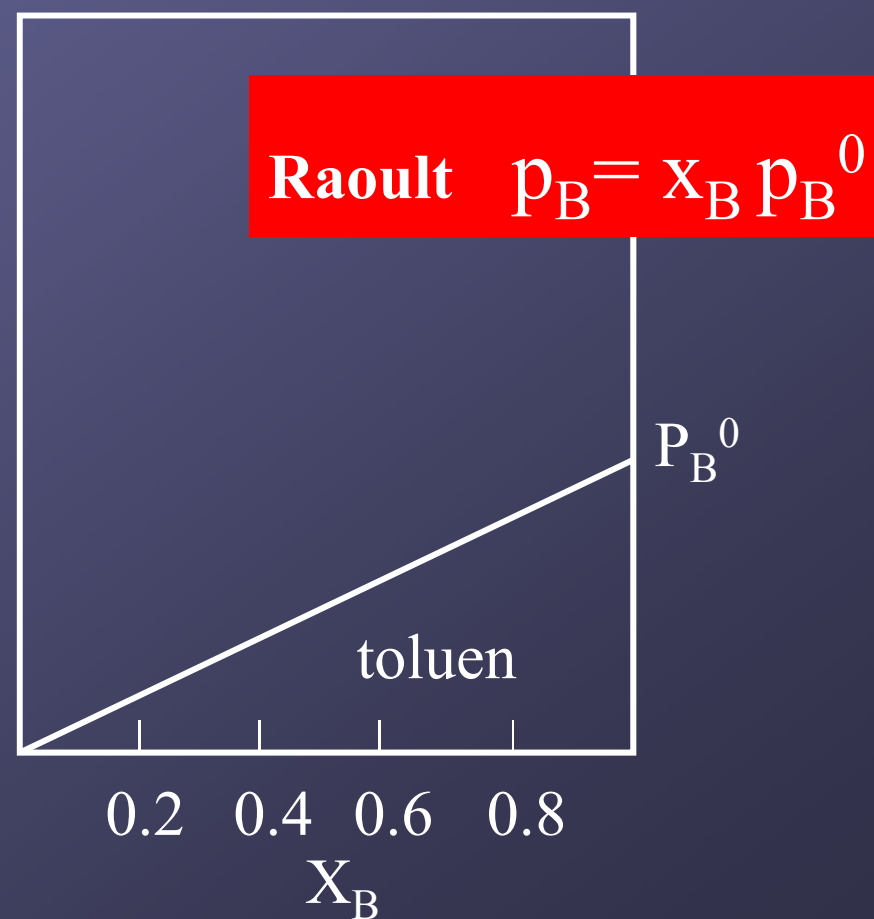
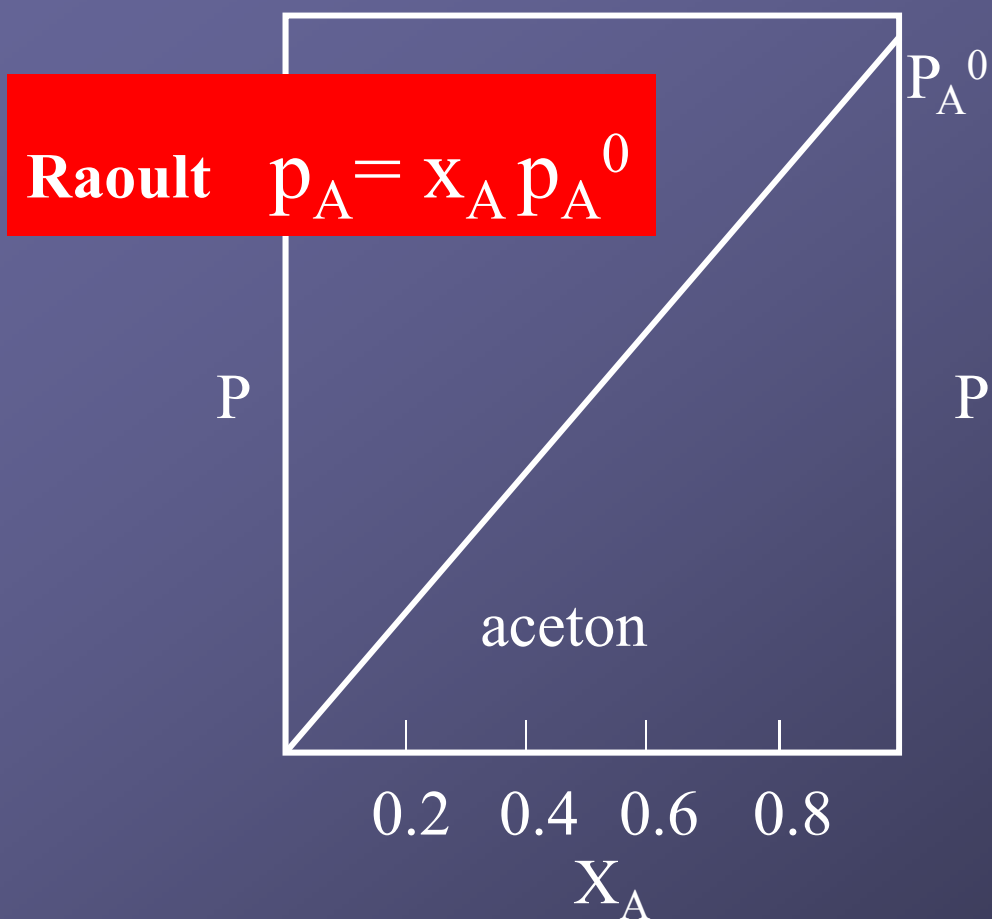
- Obě fáze jsou směsí **A** a **B**
- x_A, x_B molární zlomky v l.
- y_A, y_B molární zlomky v g.
- p_A, p_B parciální tlaky v g.



Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze

Těkavější složka = vyšší tenze par

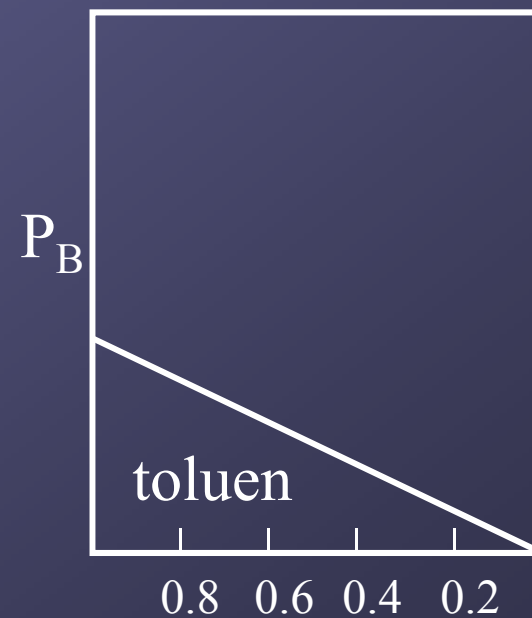
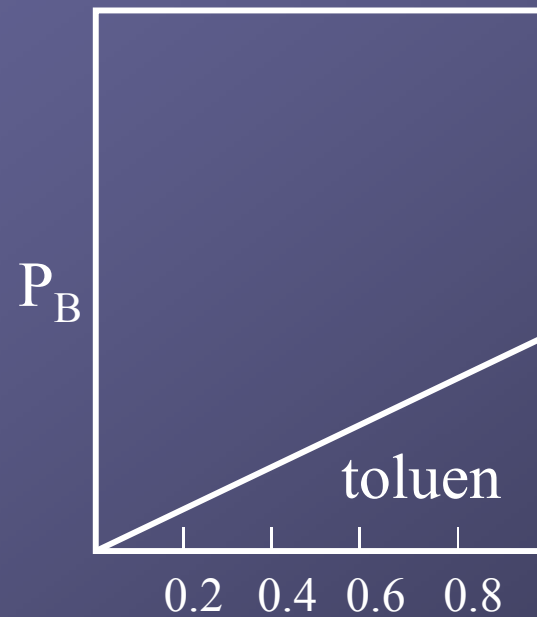
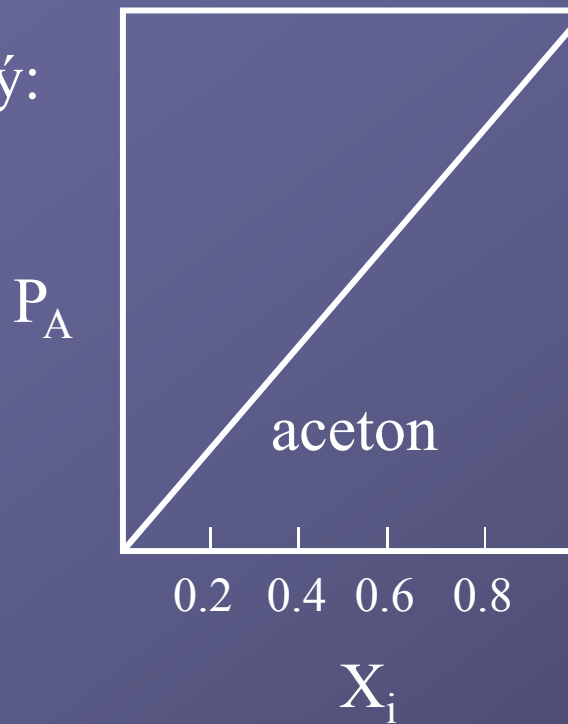
Izotermický: $T = \text{konst.}$



směs dvou kapalin: aceton a toluen

Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze

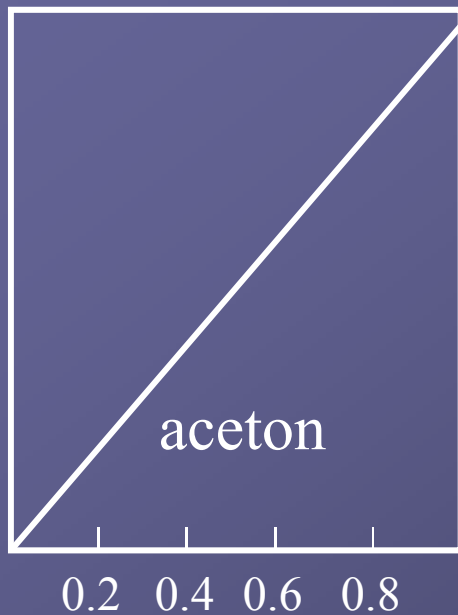
Izotermický:
 $T = \text{konst.}$



$$X_{\text{aceton}} + X_{\text{toluen}} = 1$$

Izotermický:
 $T = \text{konst.}$

P_A



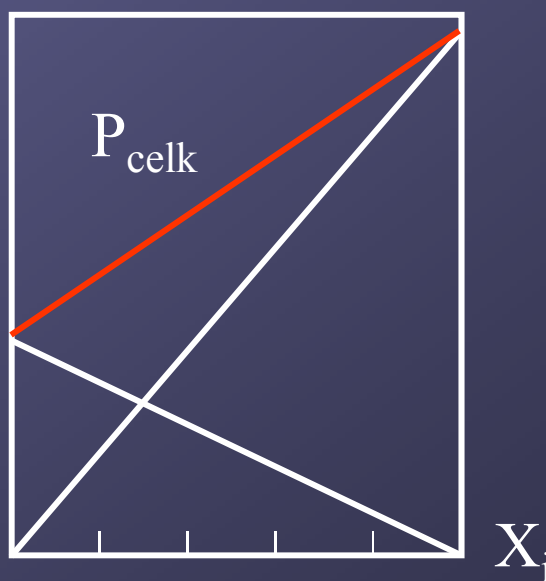
P_B



X_i

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

P

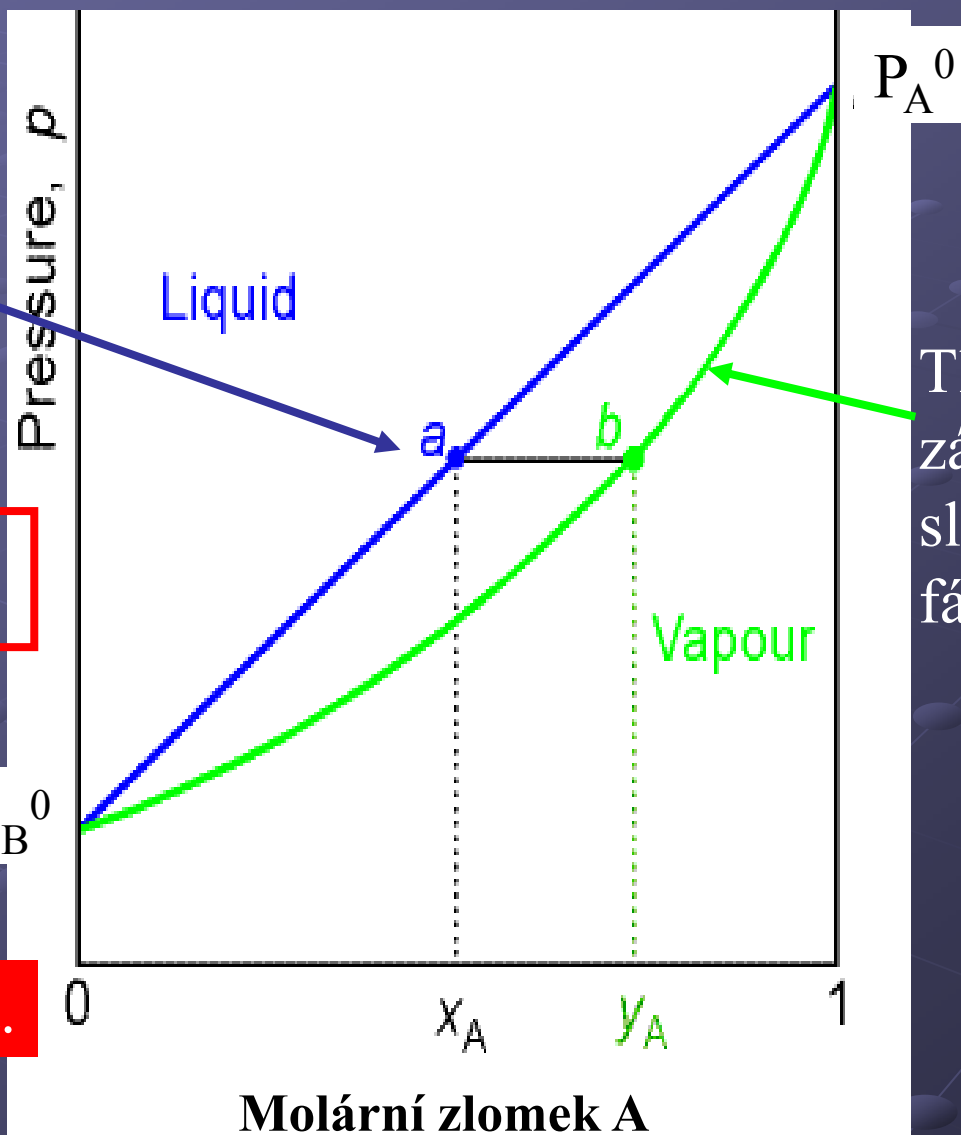


X_i

Fázový diagram pro dvousložkovou soustavu

Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze (x_A)

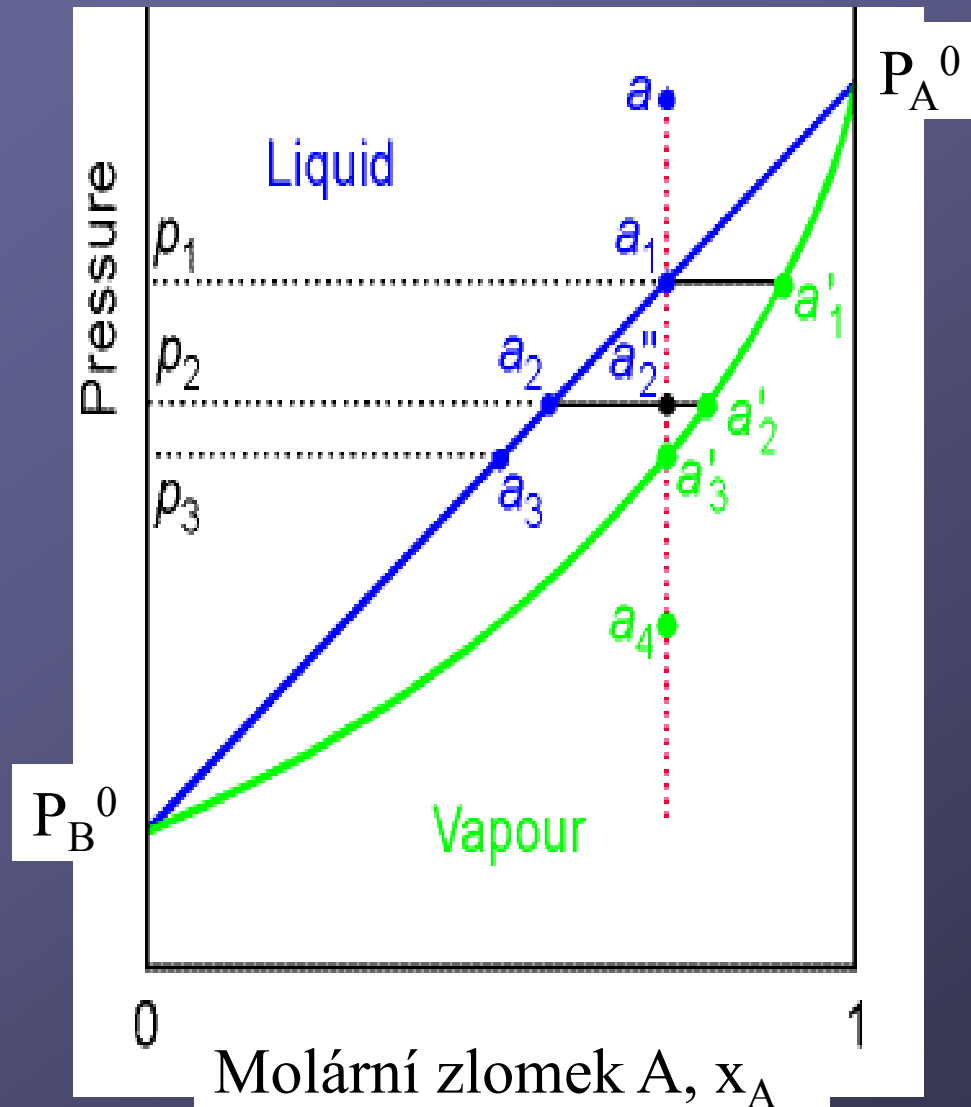
$$P_{\text{aceton}} + P_{\text{toluen}} = P_{\text{celk}}$$



Tlak par v závislosti na složení plynné fáze (y_A)

Izotermický: $T = \text{konst.}$

Destilace za konstantní T snižováním tlaku



A = těkavější složka
= vyšší tenze par

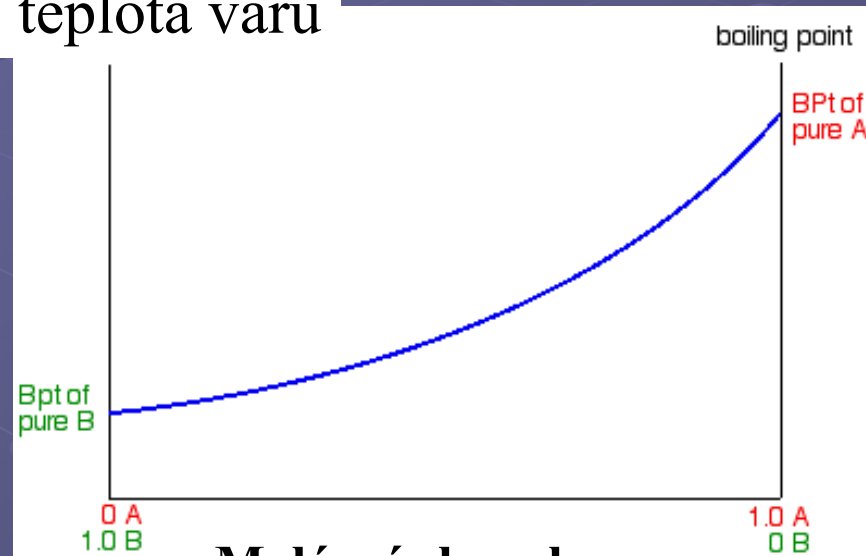
Pára je obohacena
těkavější složkou

Fázové diagramy

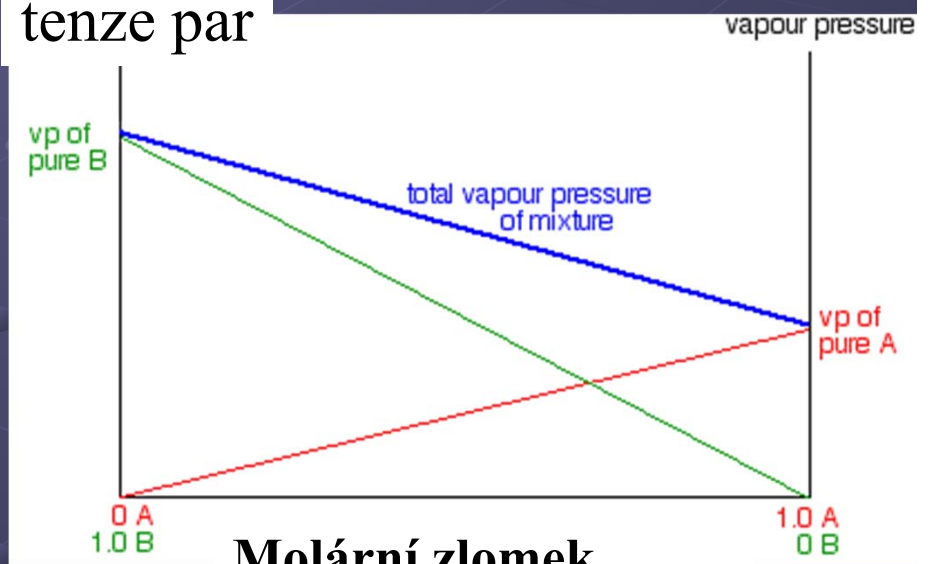
Izobarický: $p = \text{konst.}$

Izotermický: $T = \text{konst.}$

teplota varu



tenze par



Těkavější složka = vyšší tenze par = nižší teplota varu

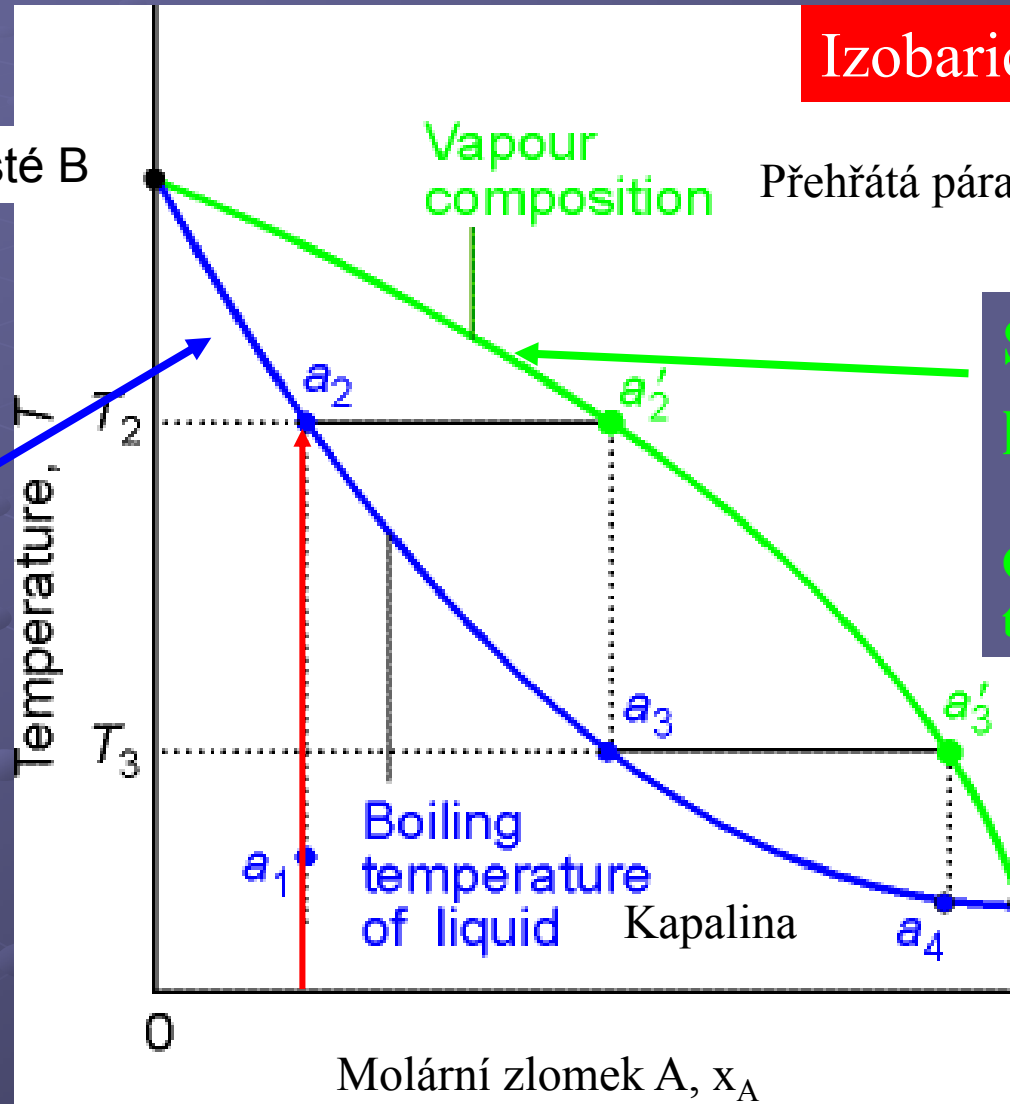
Destilace za konstantního p zvyšováním T

Izobarický: $p = \text{konst.}$

Teplota varu čisté B

Vapour composition

Přehřátá pára



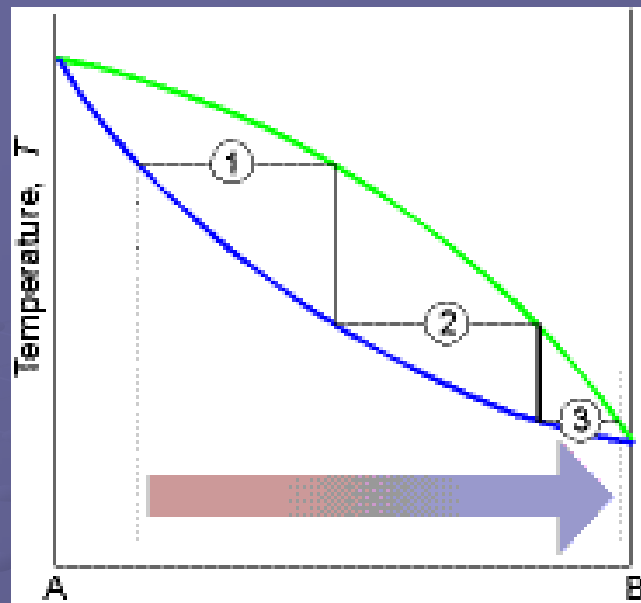
Složení
plynné fáze

Obohacení
těkavější složkou

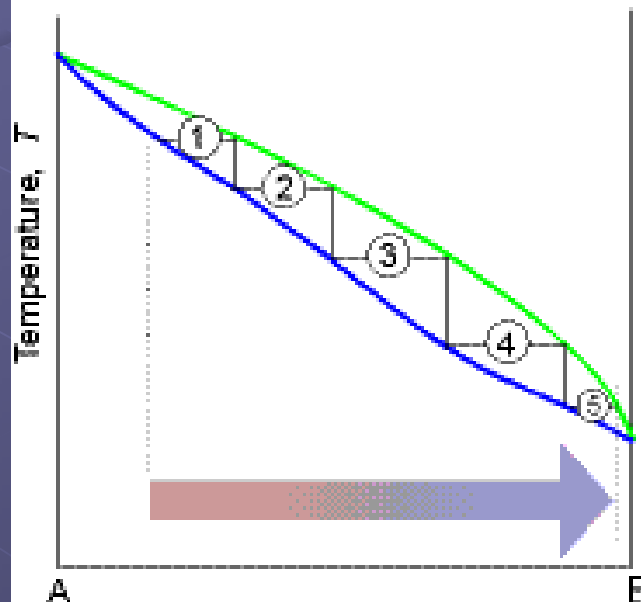
Teplota varu
v závislosti
na složení
kapalné fáze

Teplota varu čisté A

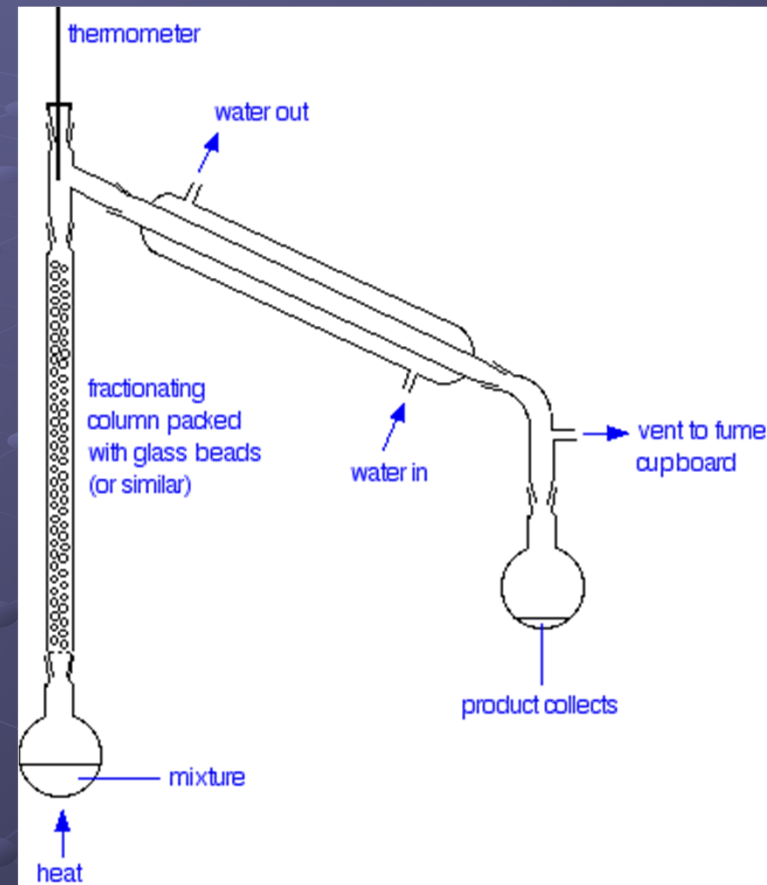
Frakční destilace



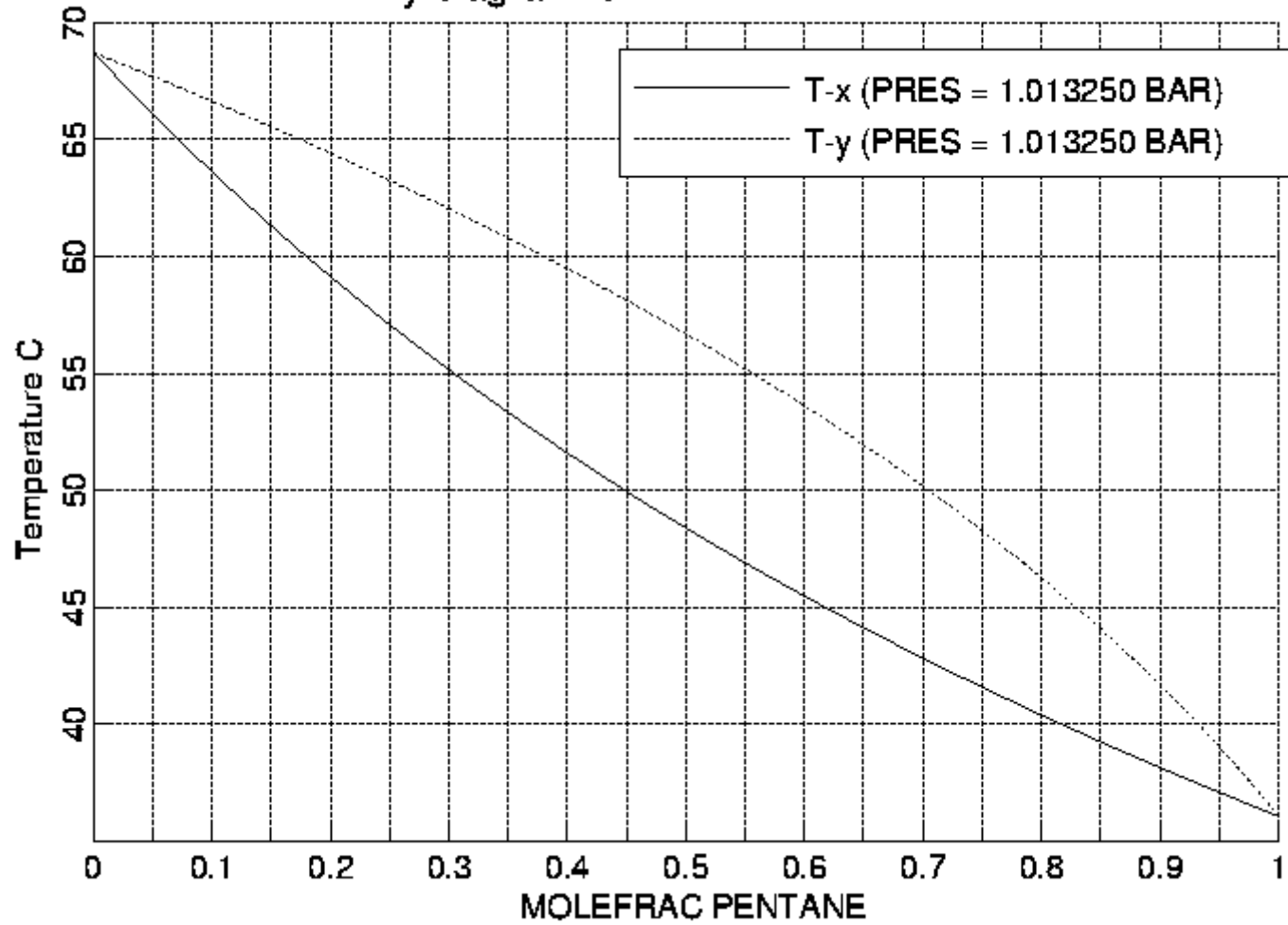
(a) Composition



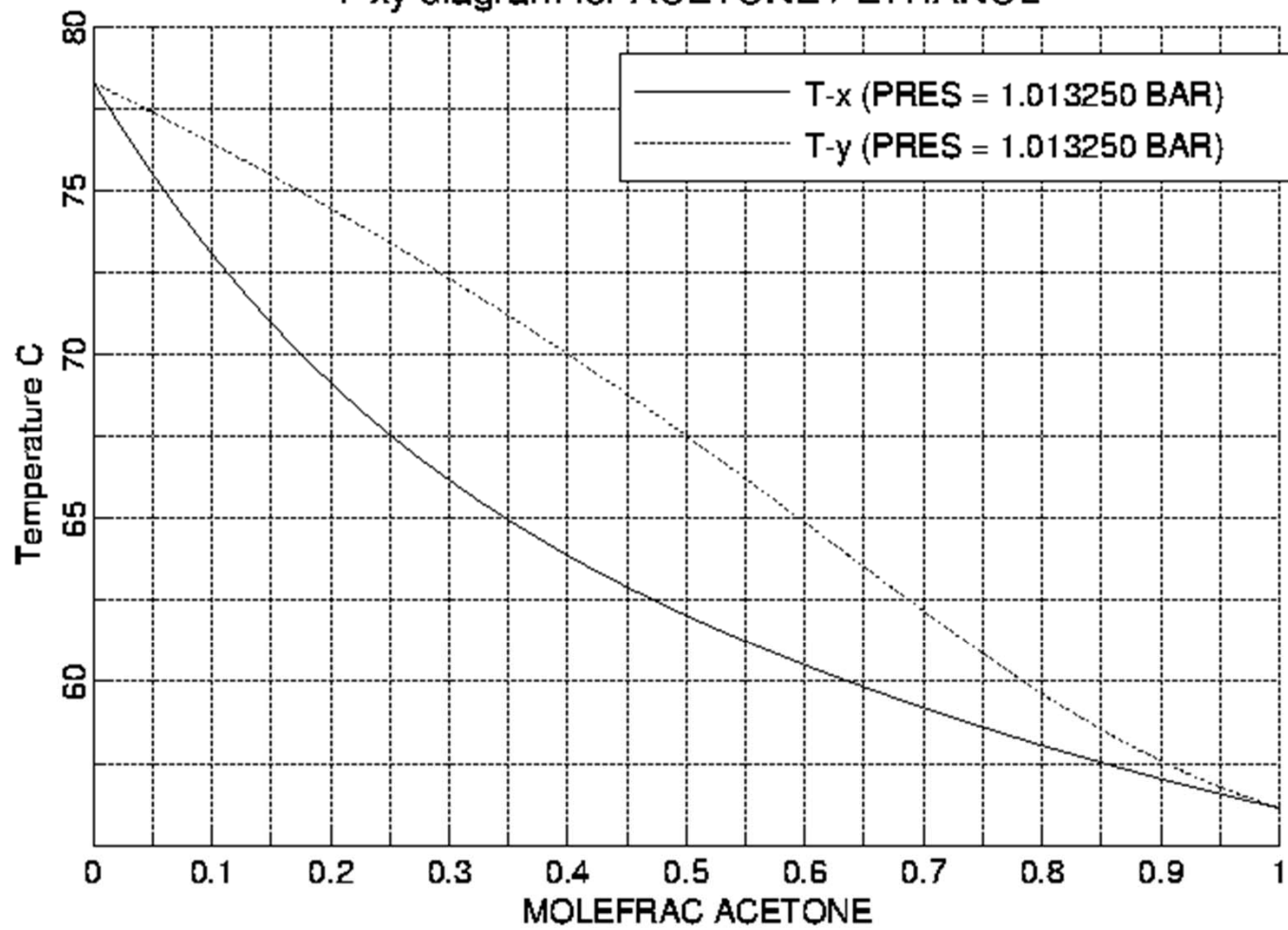
(b) Composition



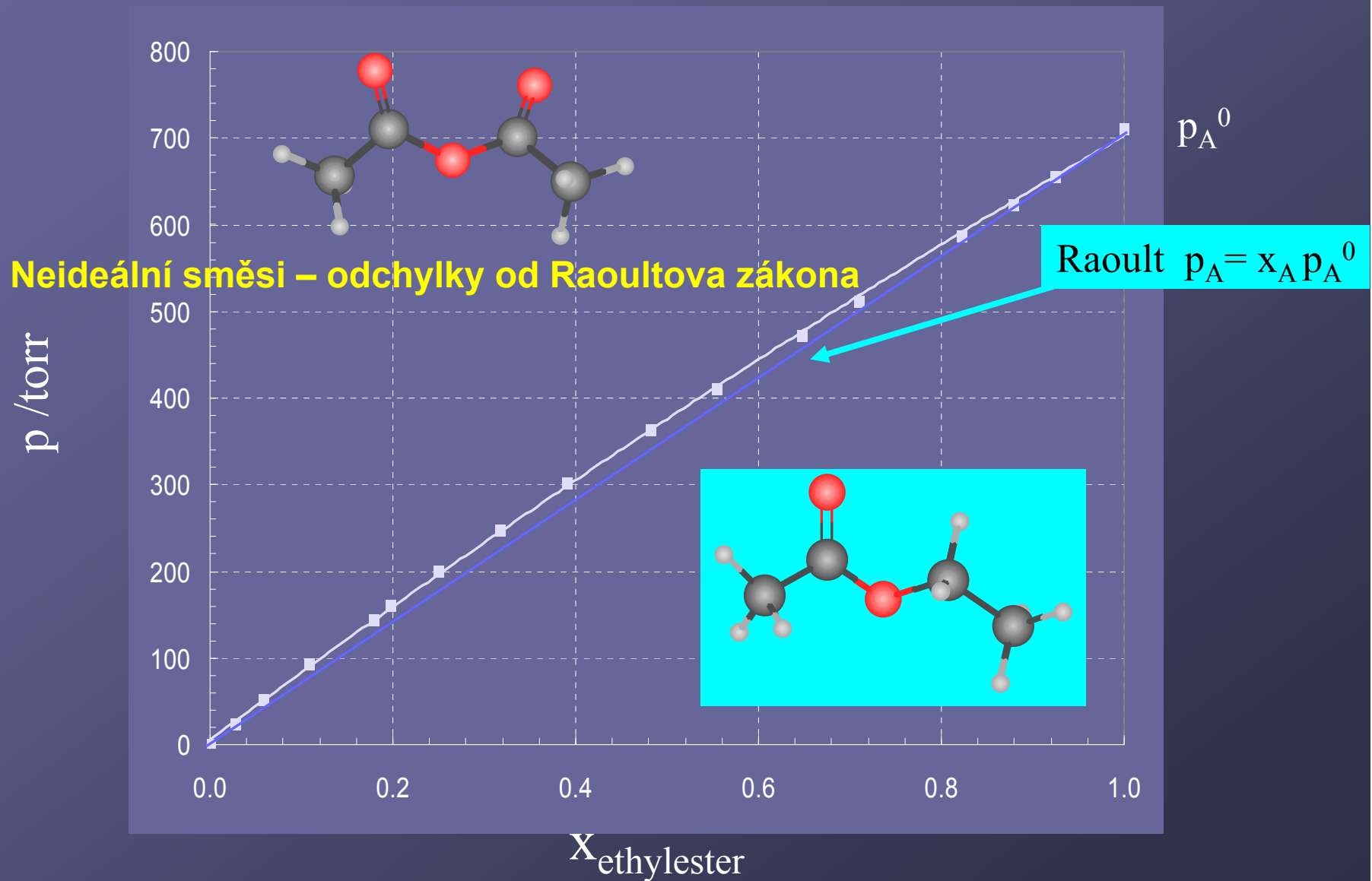
T-xy diagram for HEXANE / PENTANE



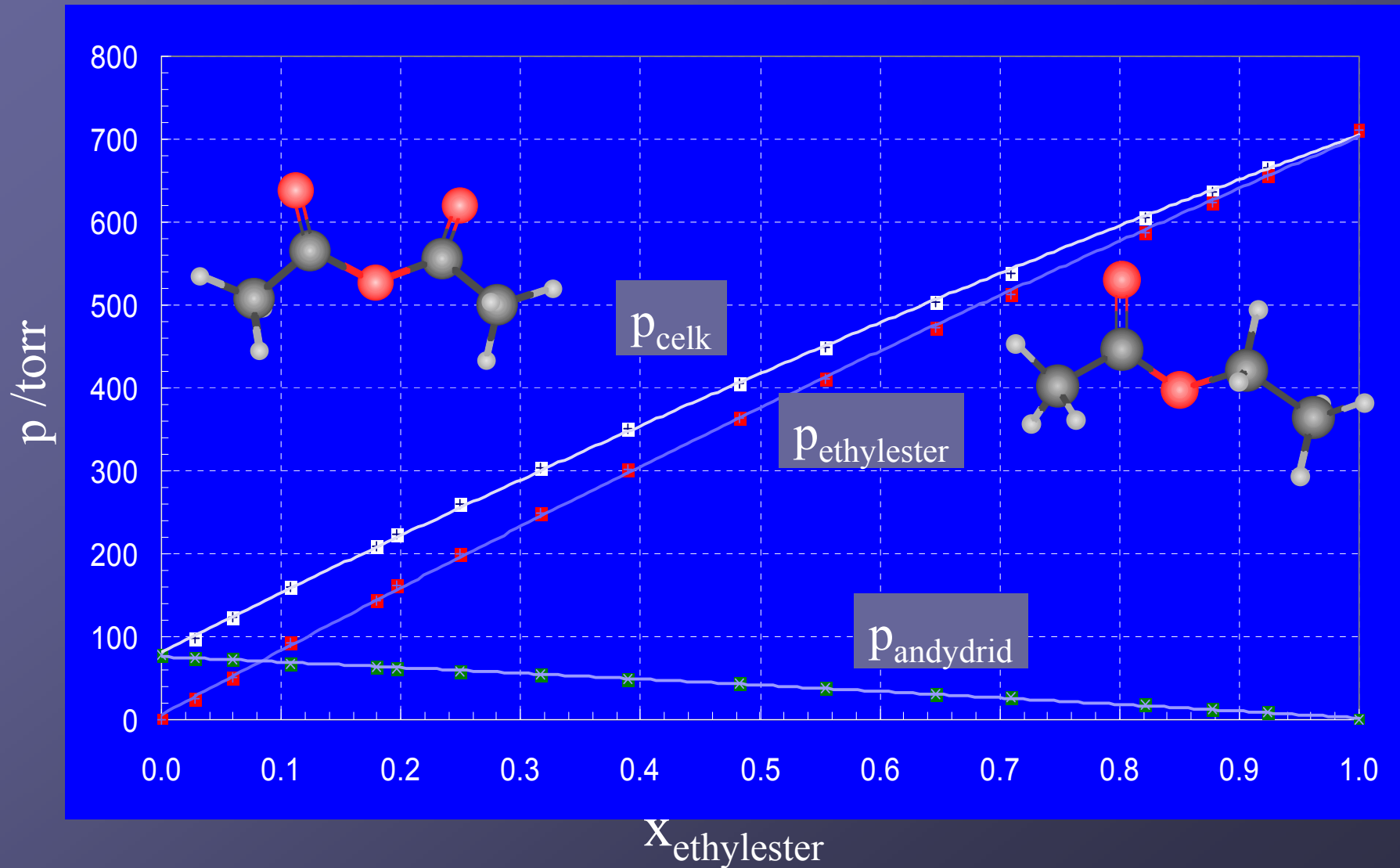
T-xy diagram for ACETONE / ETHANOL



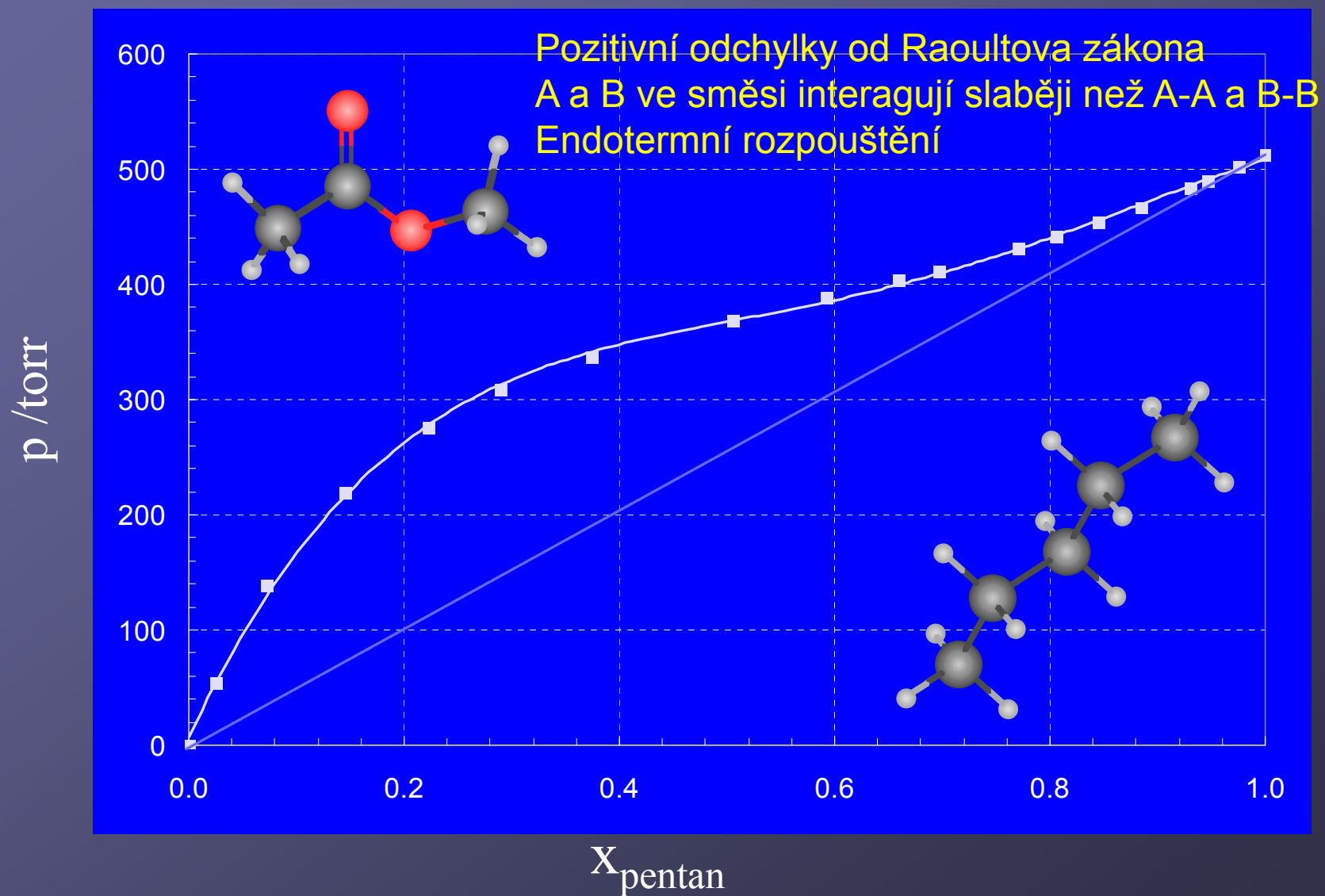
Tenze par ethylesteru kys. octové v anhydridu kys. octové



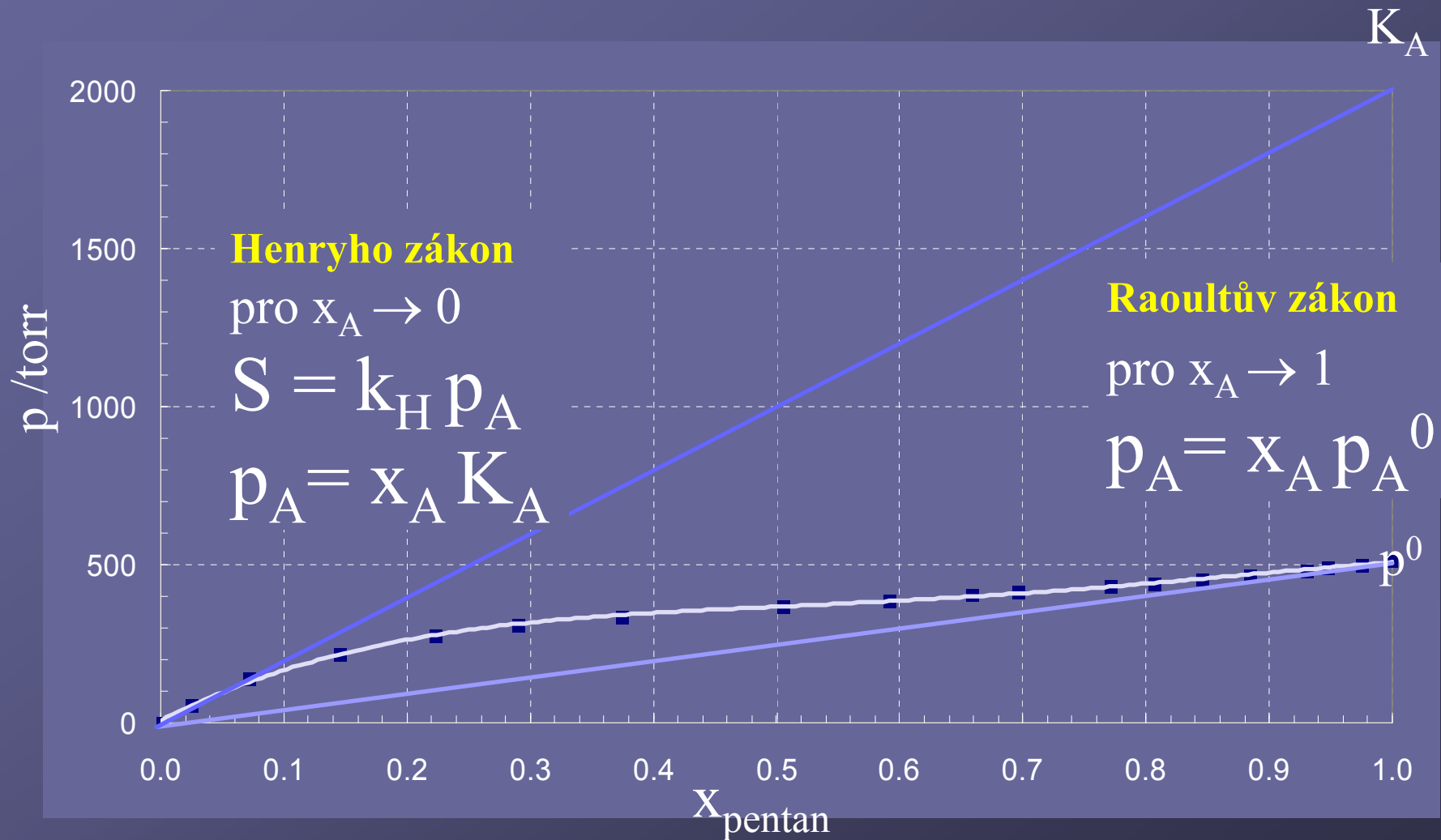
Celkový tlak ethylesteru a anhydridu kys. octové



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

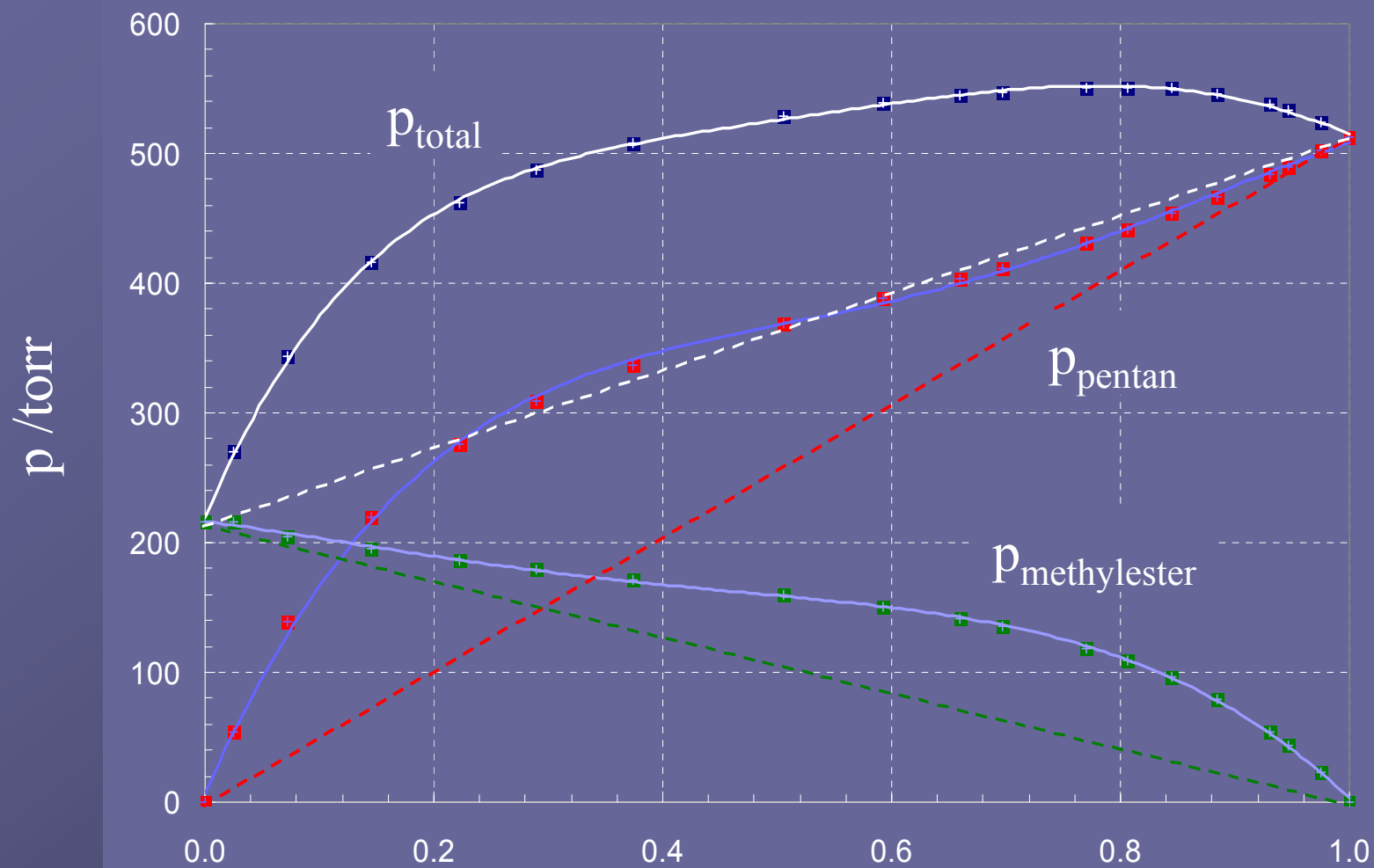
Molární rozpustnost je úměrná parciálnímu tlaku složky nad roztokem. Tlak páry složky je úměrný molárnímu zlomku v roztoku.

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

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

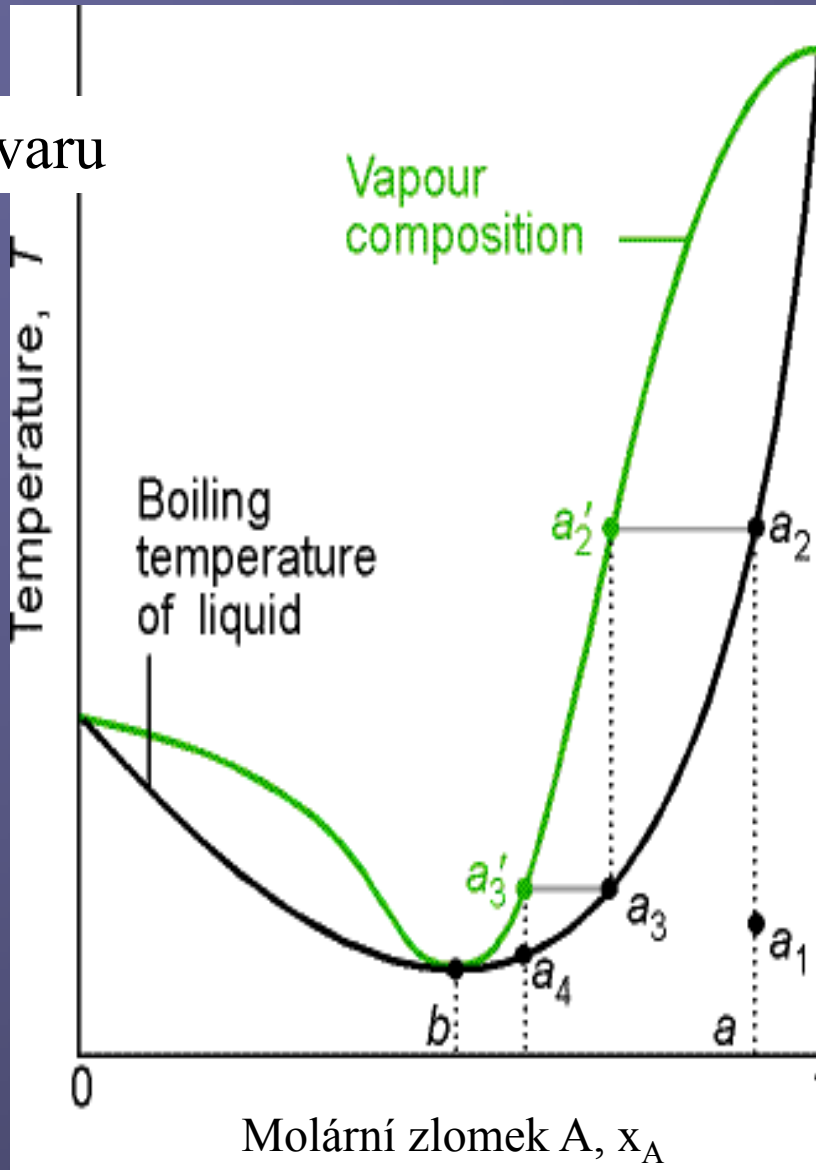


Izotermický $T = \text{konst.}$

X_{pentan}

Azeotropická směs s min. T_v (max. p)

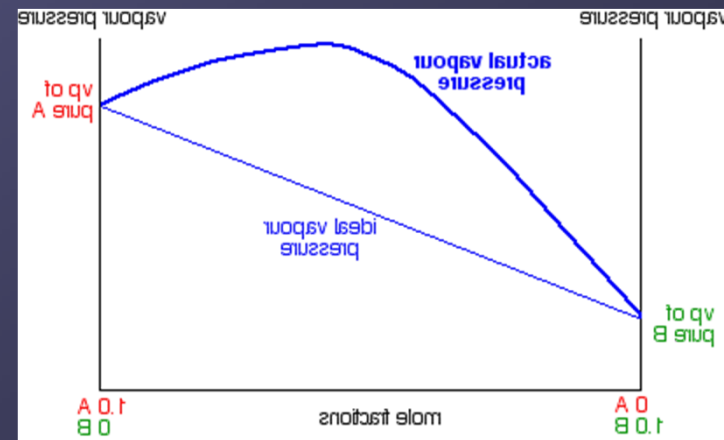
teplota varu



Ethanol – voda

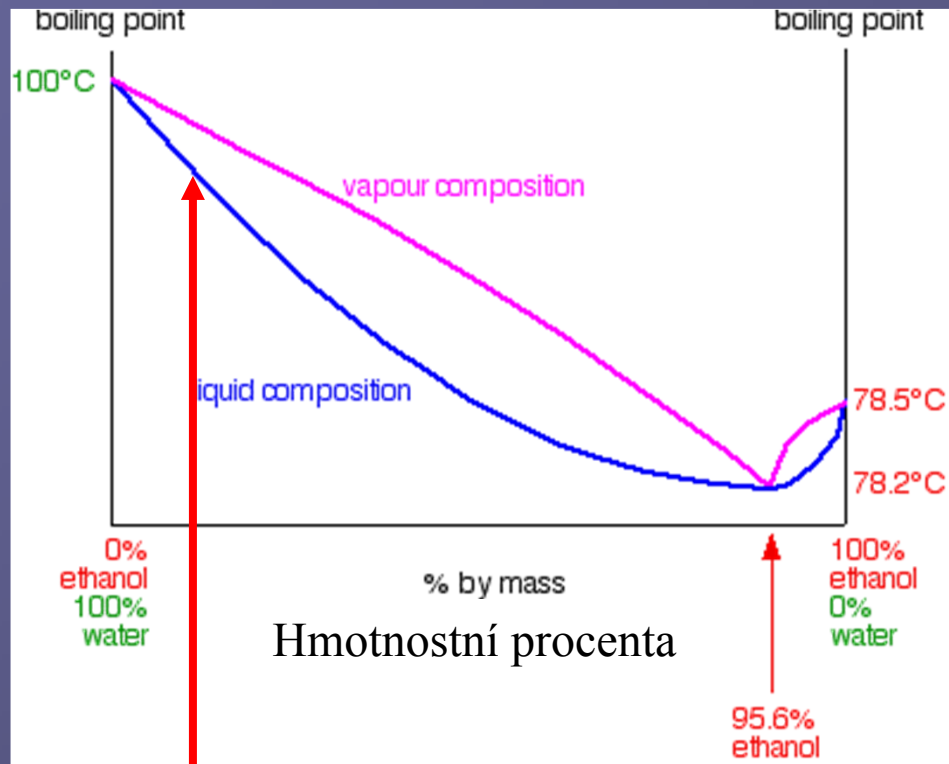
Pozitivní odchylky od Raoultova zákona, A a B ve směsi interagují slaběji než A-A a B-B, směs se vypařuje snadněji než čisté látky

Endotermní rozpouštění



Azeotropická směs s min. T_v (max. p)

teplota varu



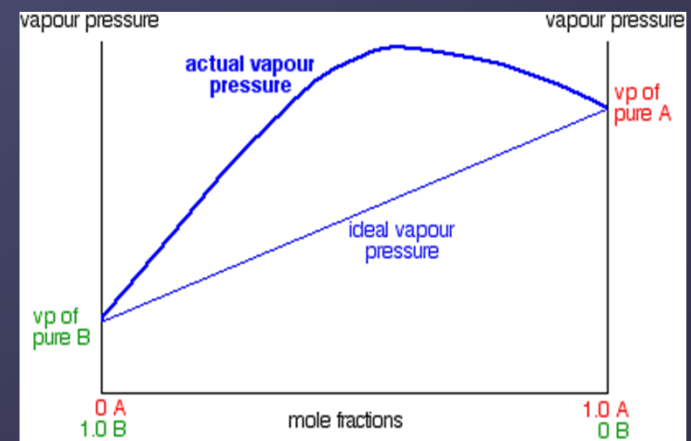
Frakční destilací lze získat ethanol max. 95.6% v destilátu a čistou vodu v destilačním zbytku

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

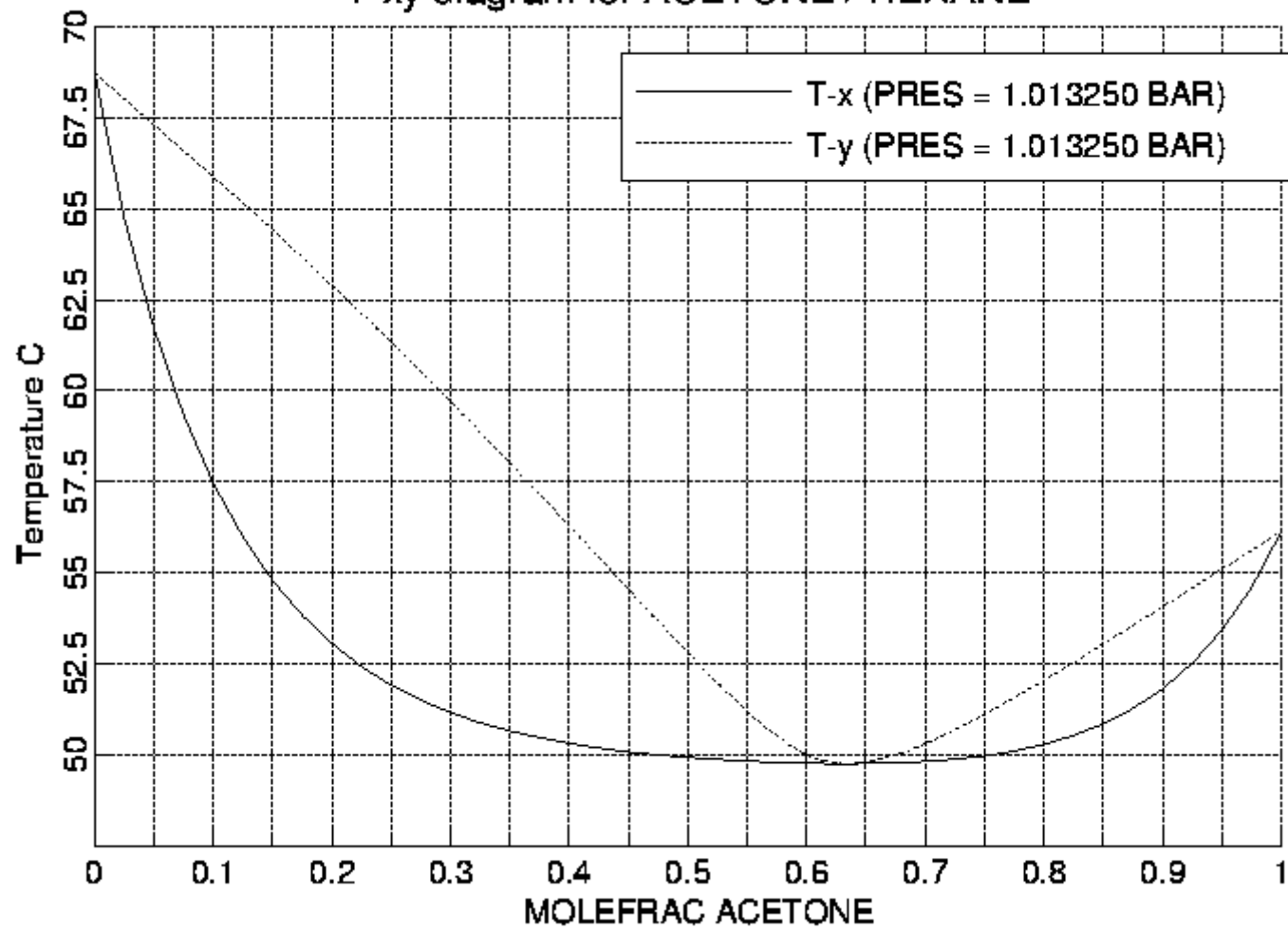
Endotermní rozpouštění



Frakční destilace



T-xy diagram for ACETONE / HEXANE

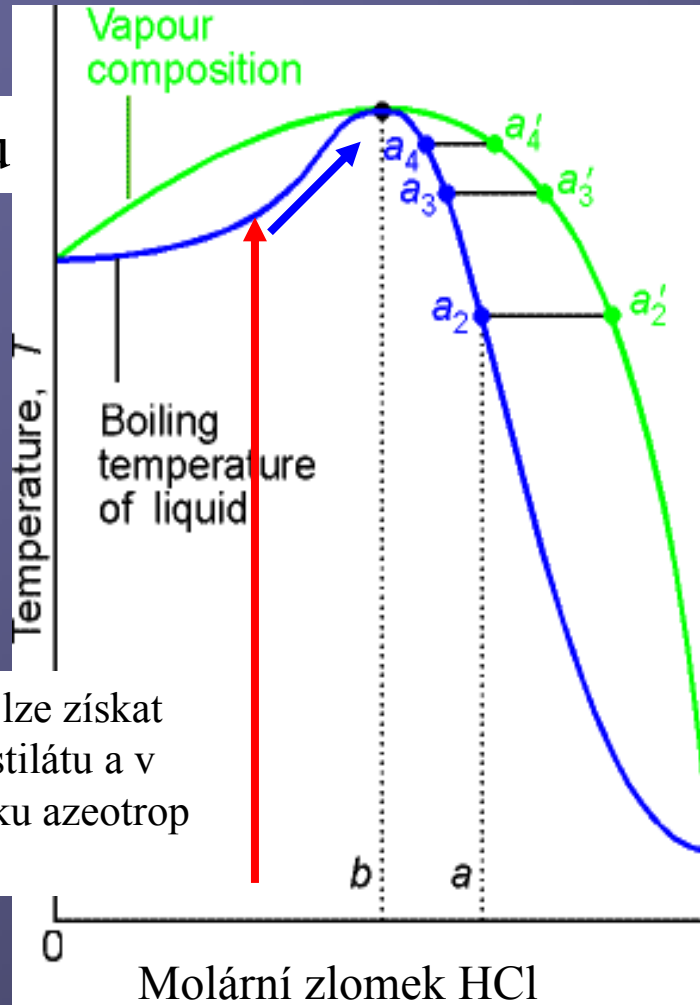


Azeotropická směs s max. T_v (min. p)

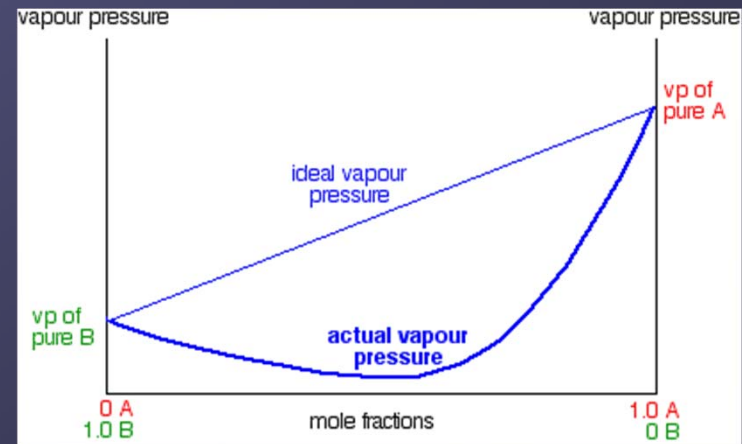
HCl – voda
108.584 °C
20.222 % HCl

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

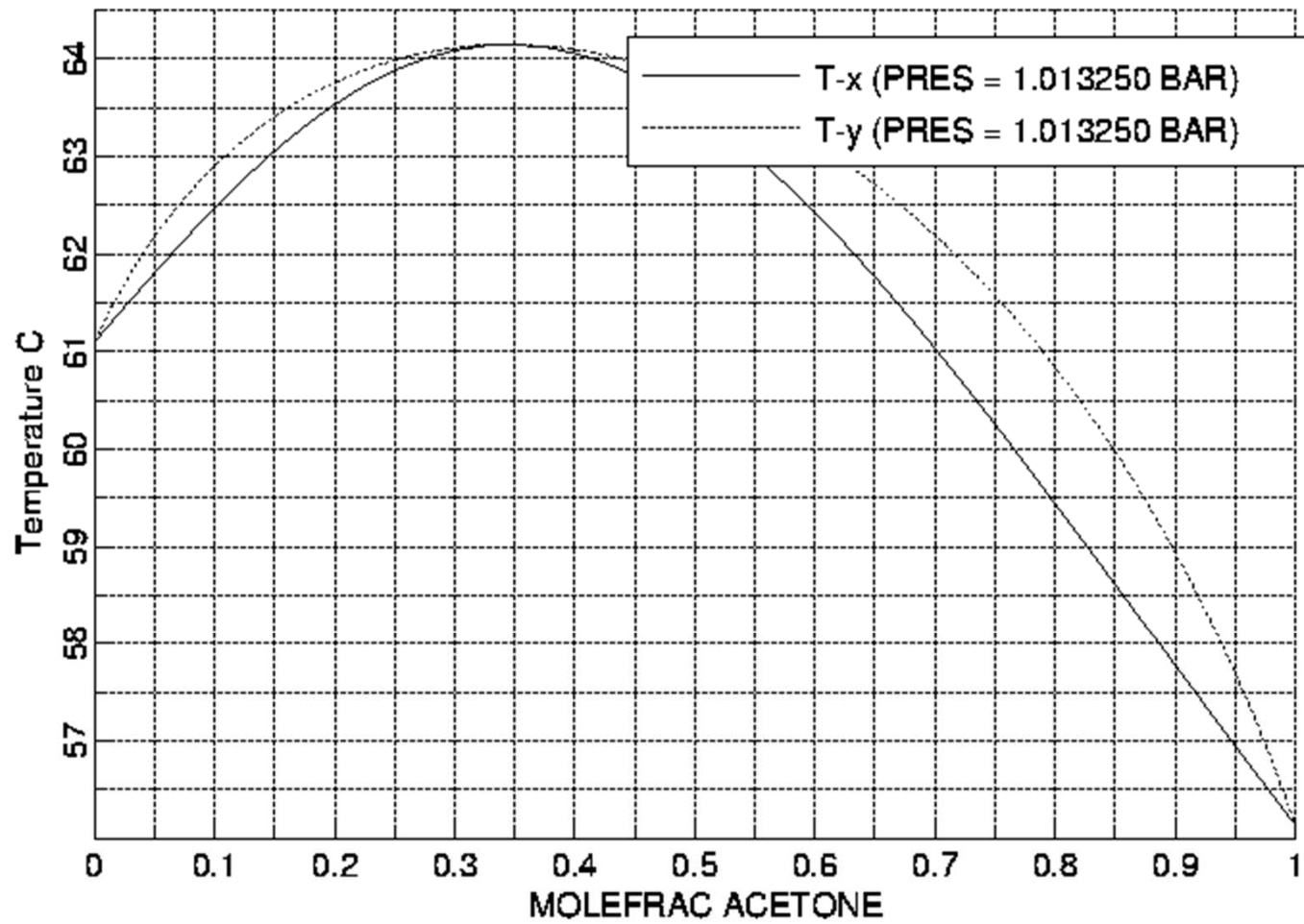
teplota varu



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



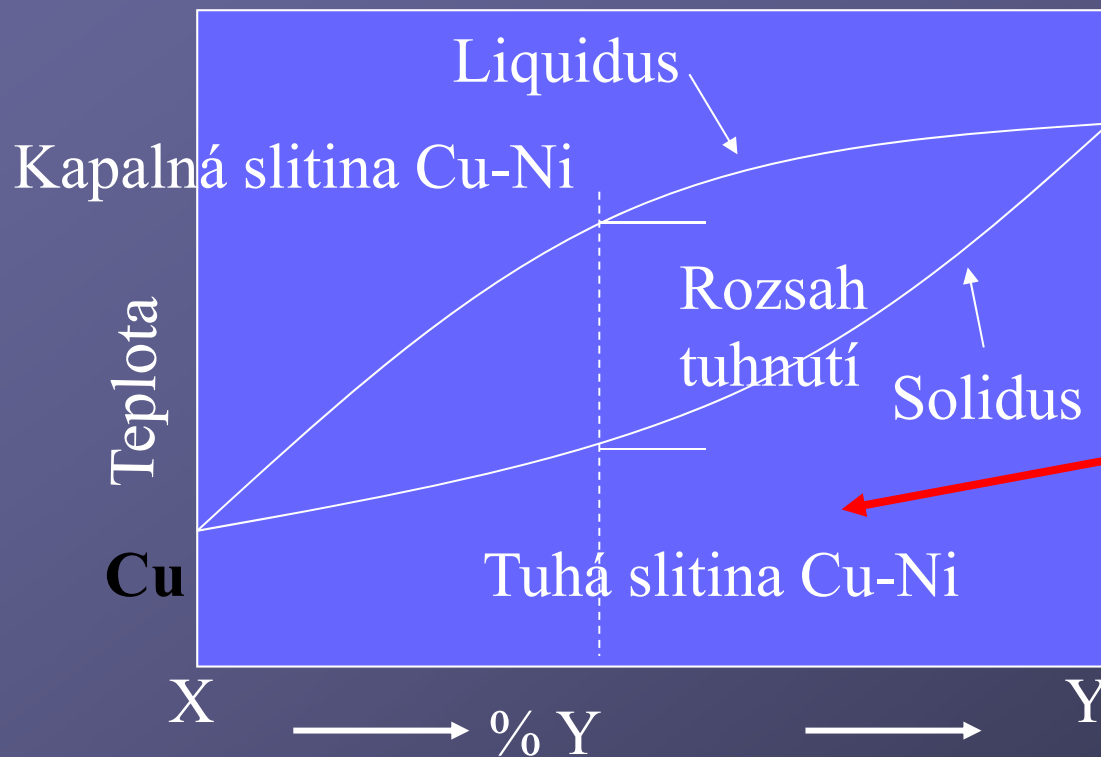
T-xy diagram for ACETONE / CHLOROFORM



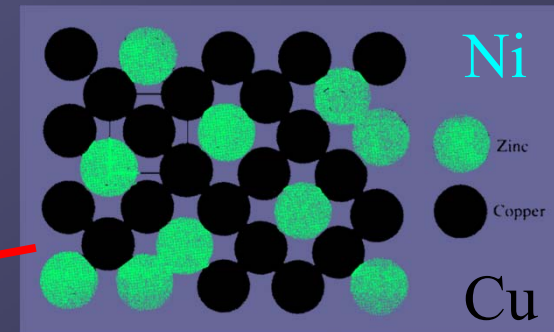
Dvě složky dokonale mísitelní v (l) i (s)

Substituční slitina Cu-Ni

Izobarický: $p = \text{konst.}$

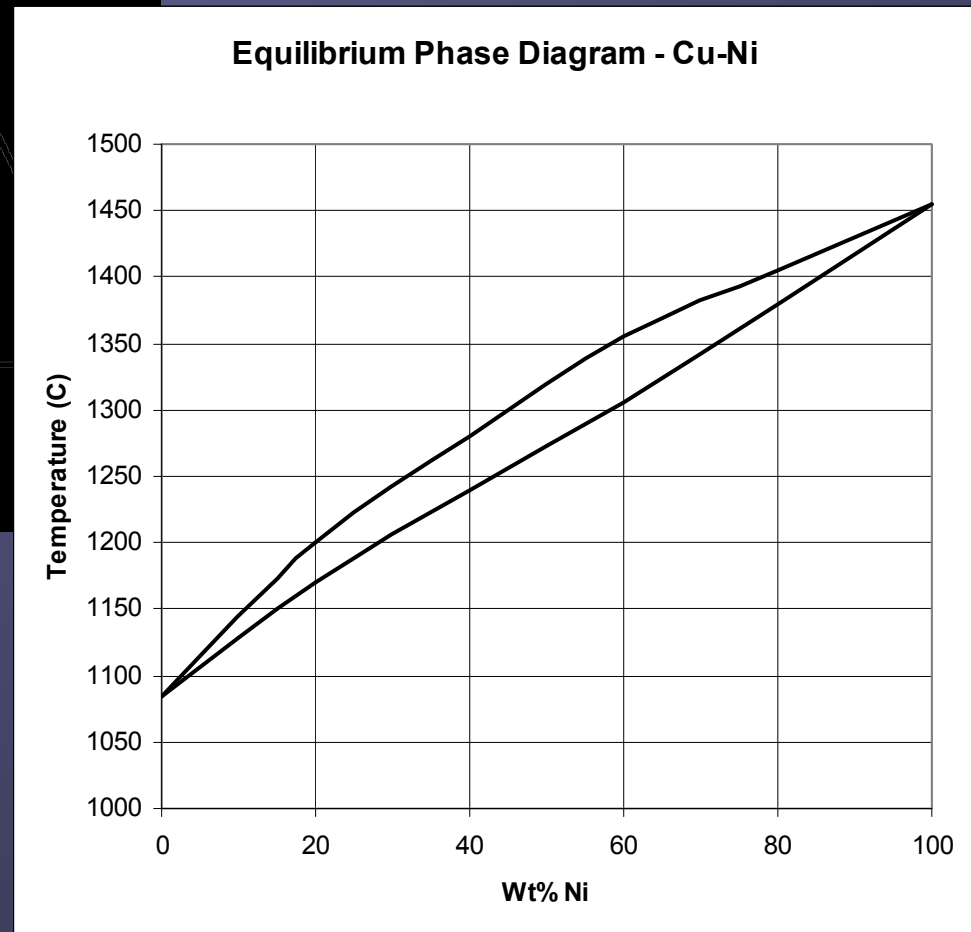
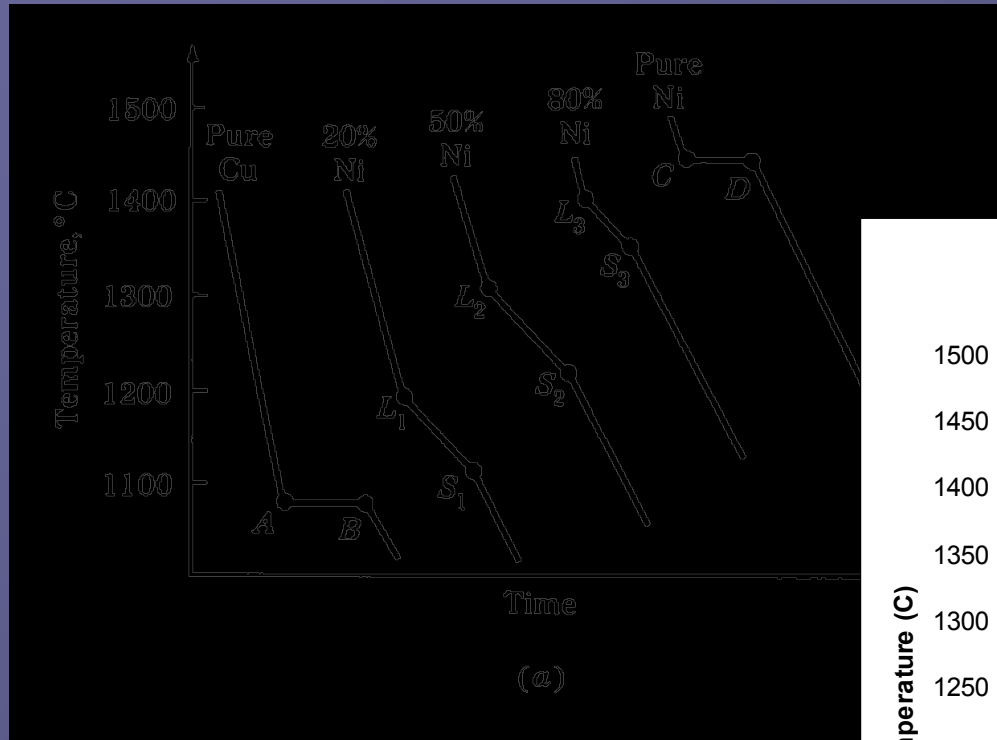


Ni – teplota tání



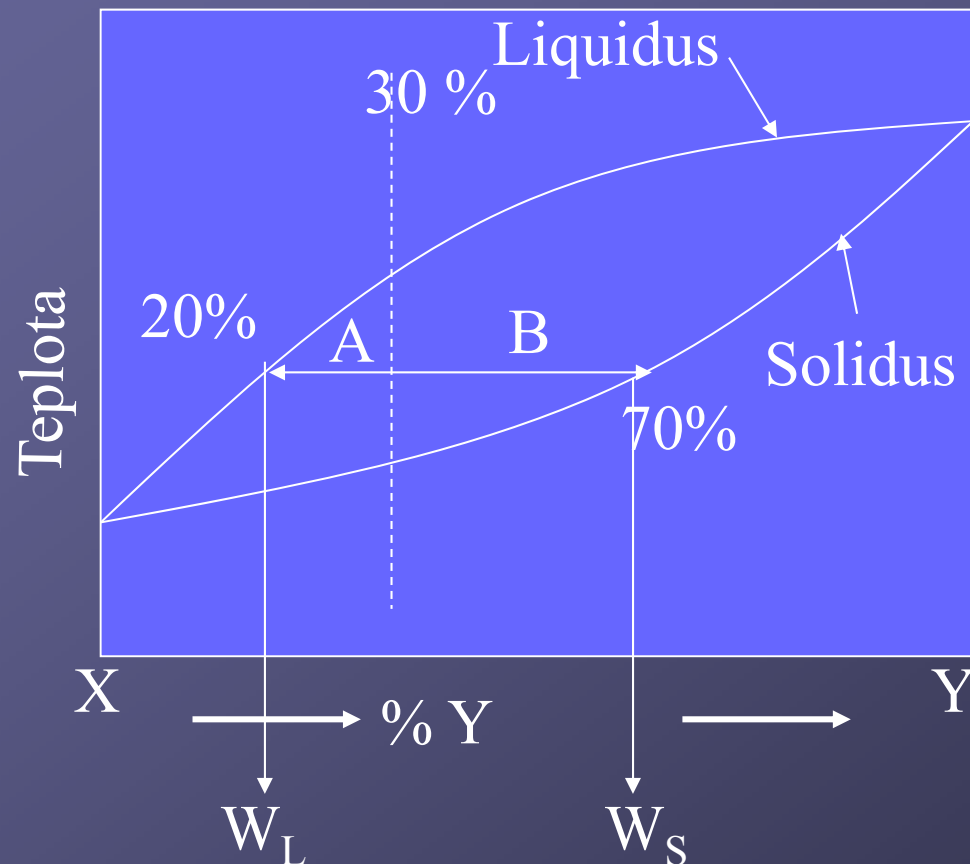
- Poloměry $\pm 15\%$
- Podobné elektronegativity
- Podobné mocenství
- Stejná krystalová struktura

Křivky tuhnutí slitiny Cu-Ni



Pákové pravidlo

Hmotnostní poměr kapalné a pevné fáze



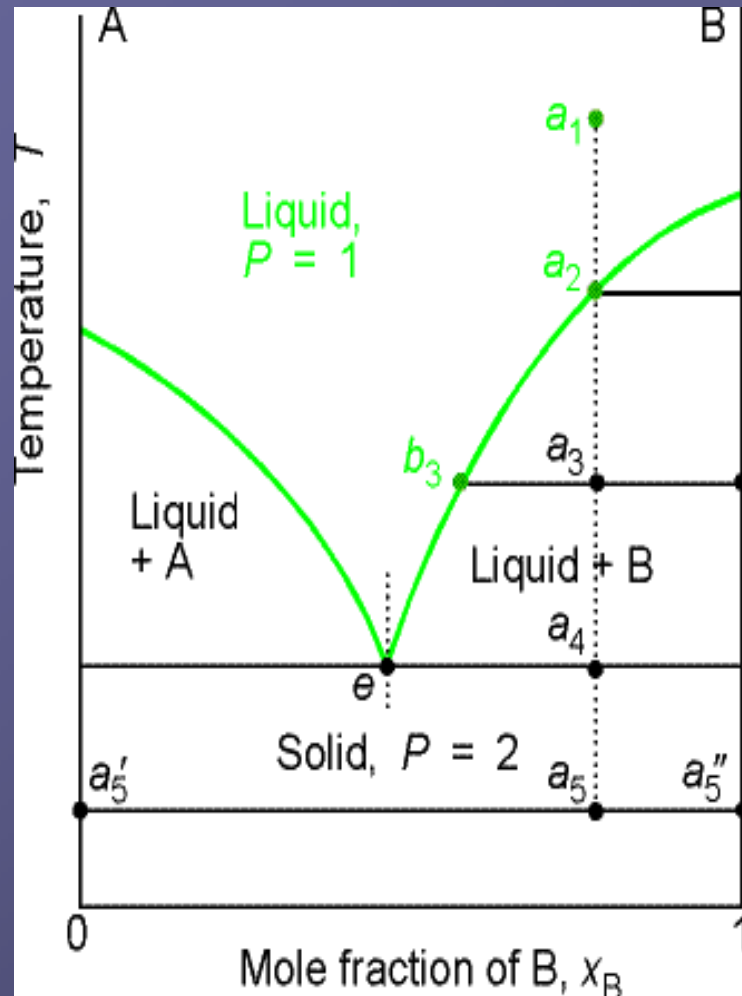
$$W_S = A / (A + B)$$

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

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

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

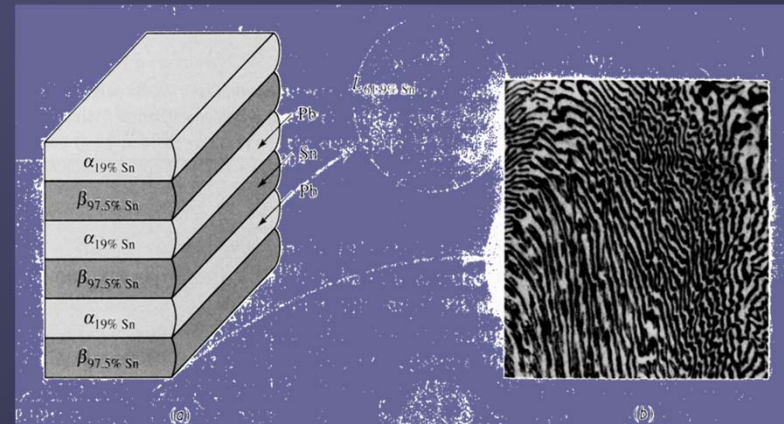
Dvě složky dokonale mísitelné v (l) a dokonale nemísitelné v (s)

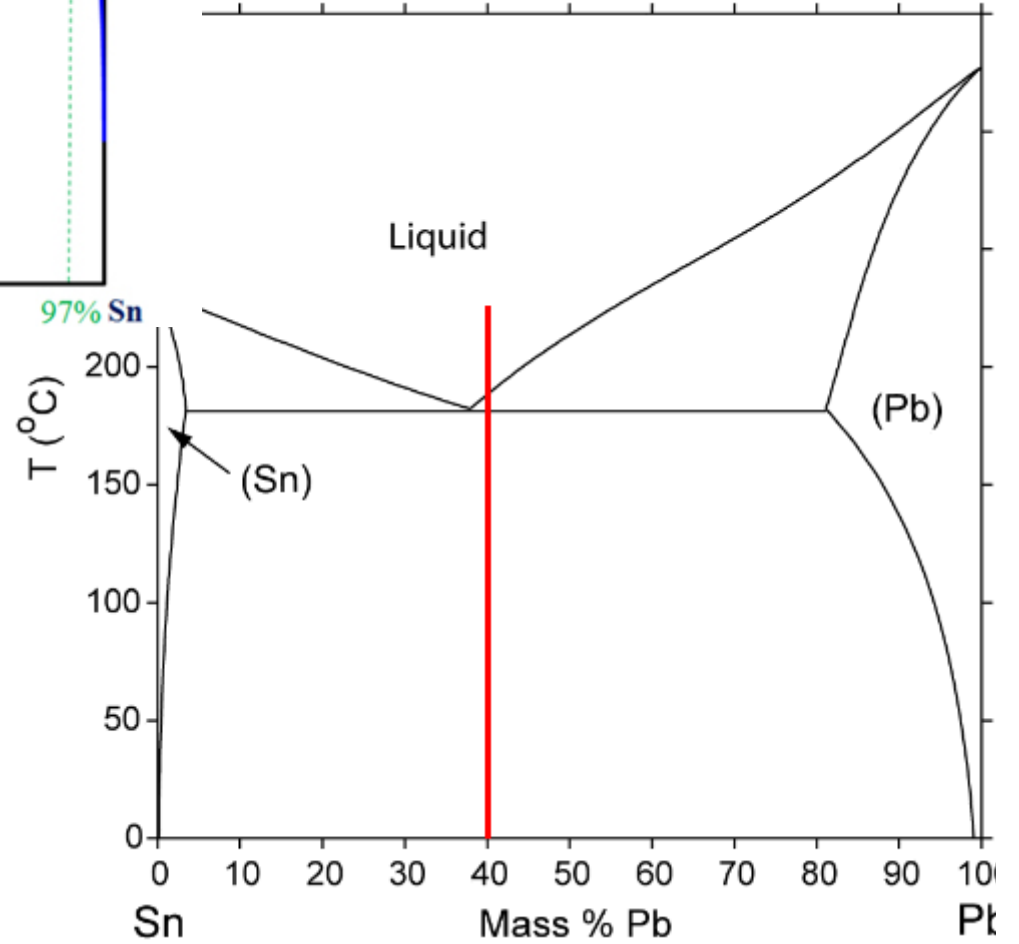
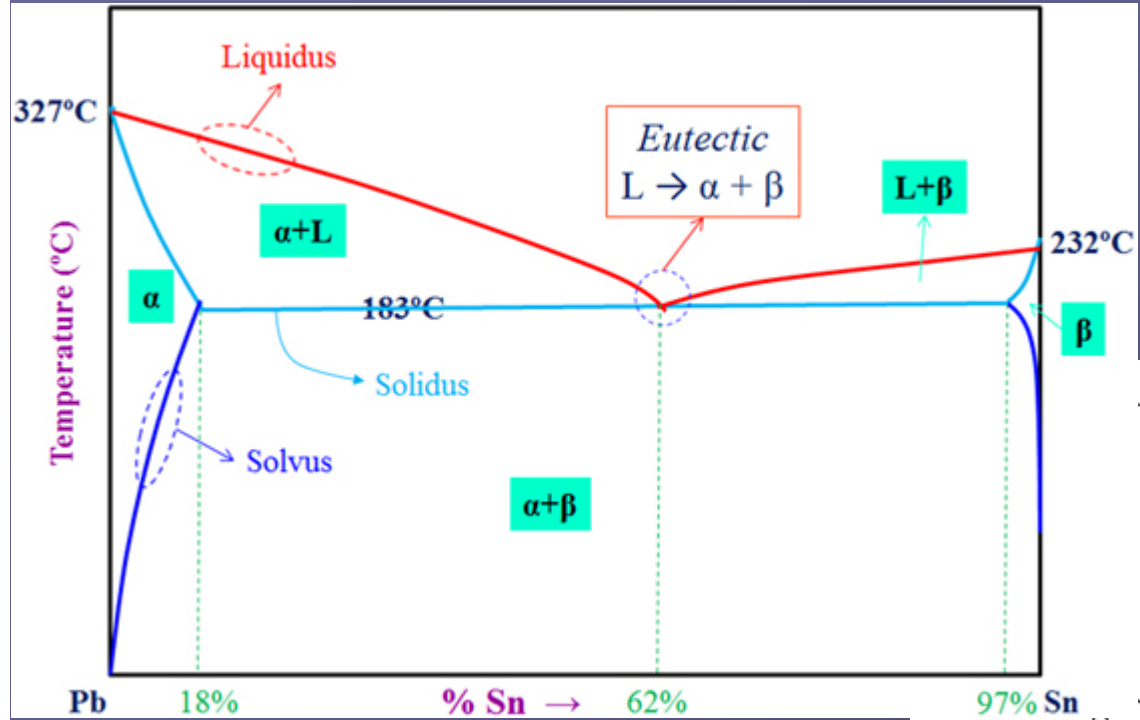


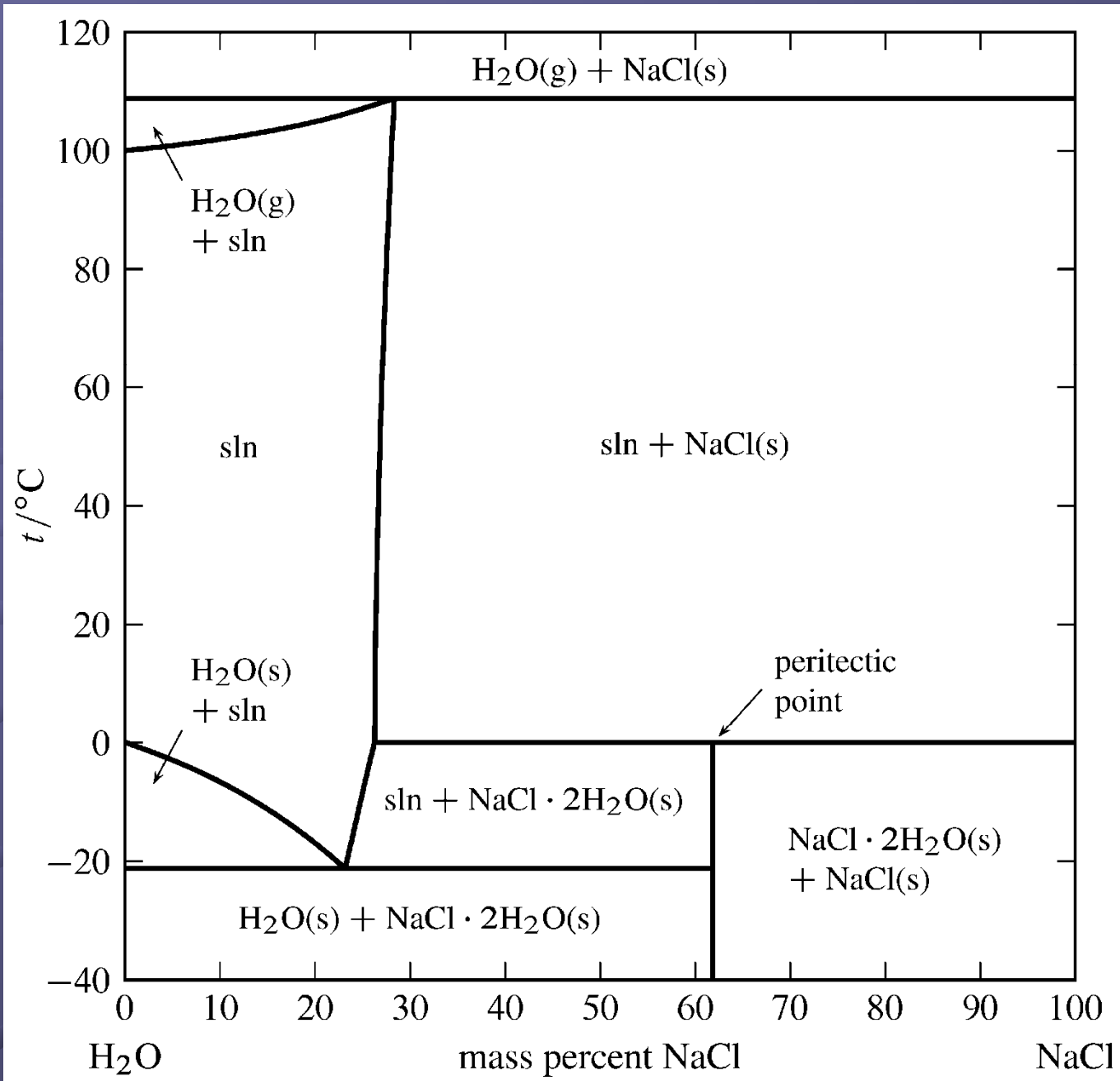
Eutektikum

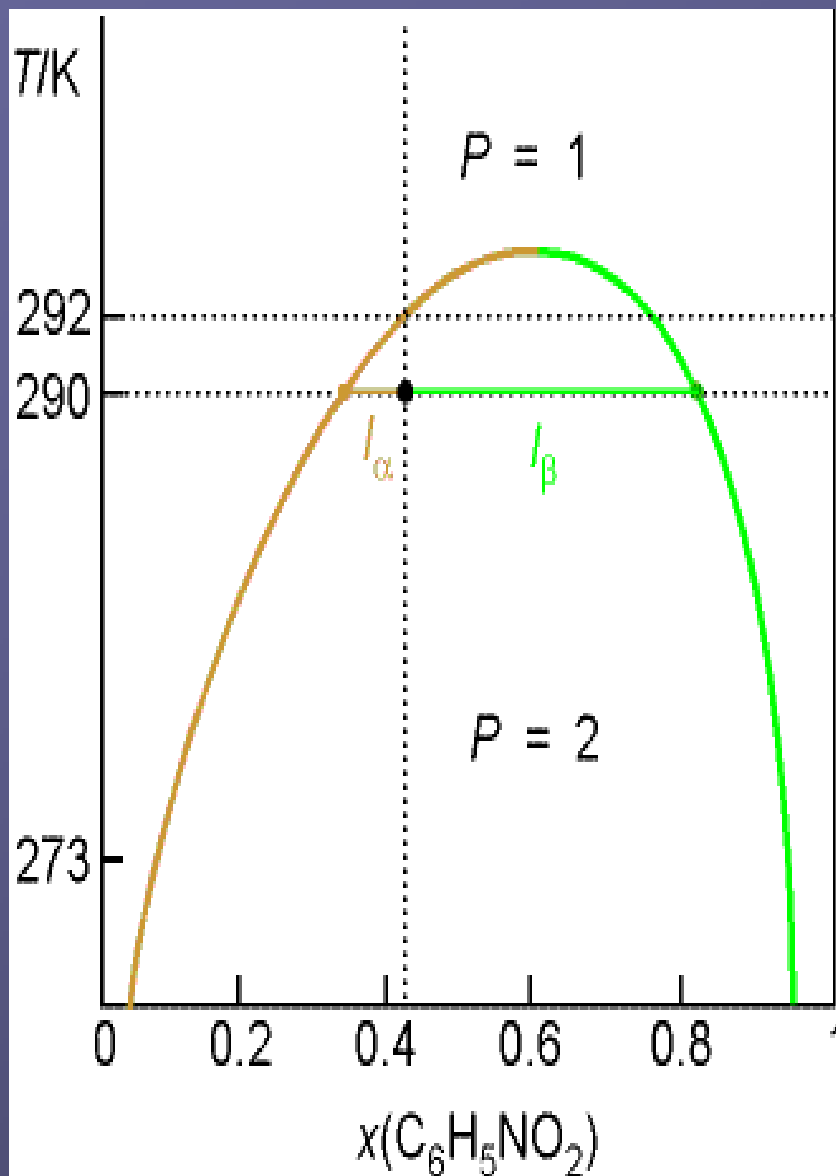
Při eutektickém složení taje směs při nejnižší teplotě přímo na kapalinu

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



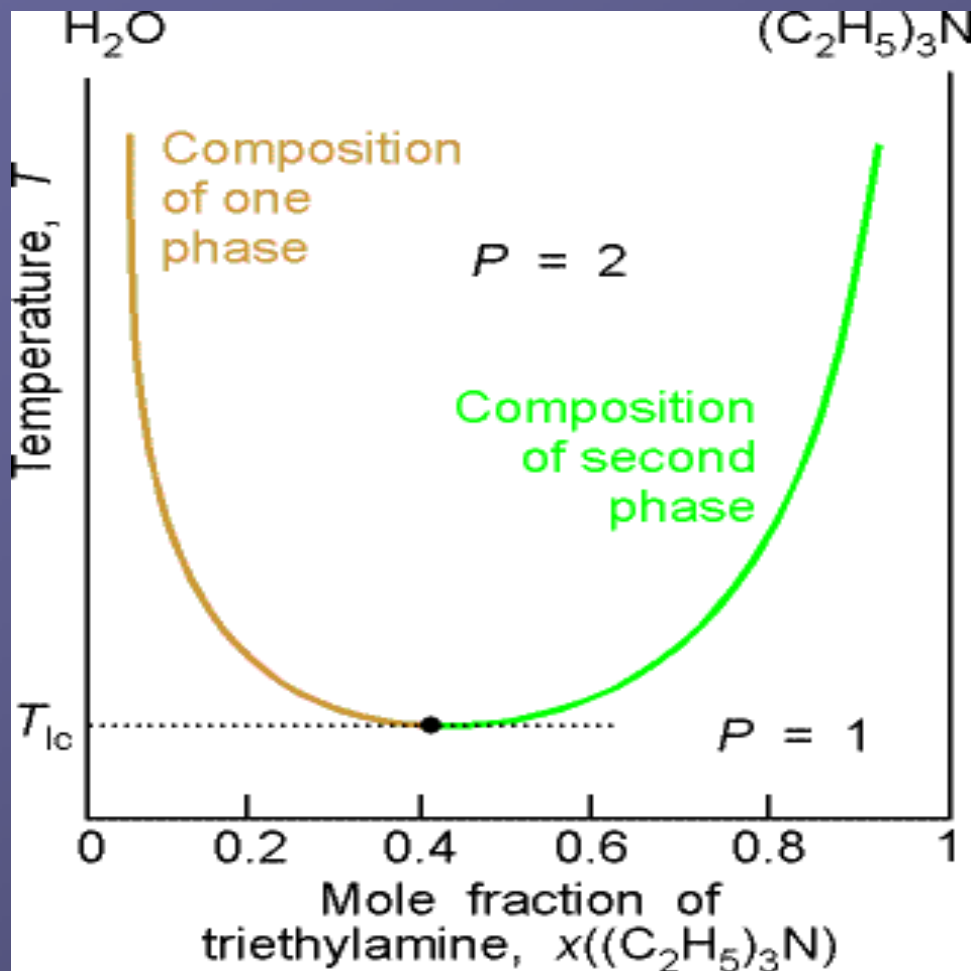






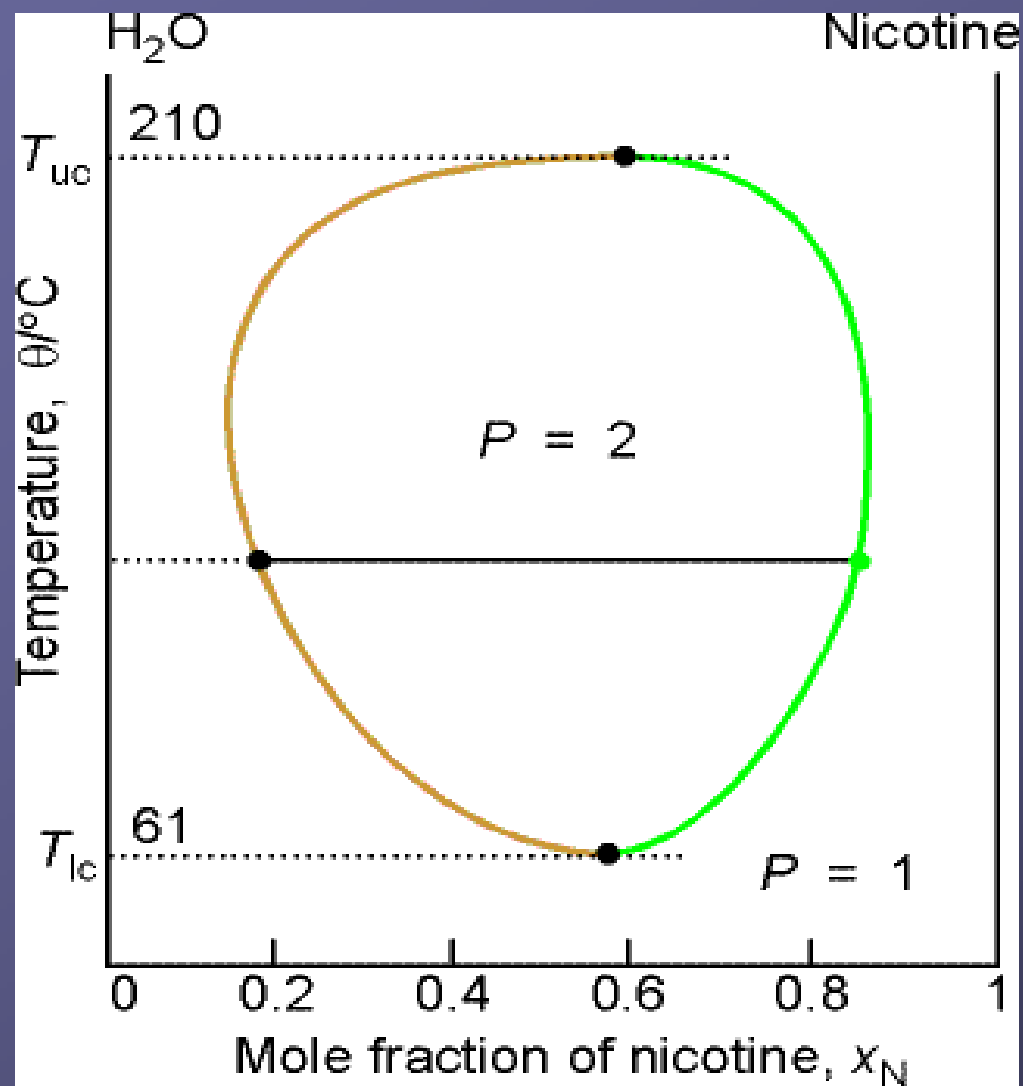
Omezeně mísitelné kapaliny
Hexan- nitrobenzen

Horní kritická teplota



Omezeně mísitelné kapaliny
Voda - triethylamin

Dolní kritická teplota



Omezeně mísitelné kapaliny
Voda - nikotin

Dolní a horní kritická teplota