

Obr. 5.28: Graf k určení molární hmotnosti pomocí osmometrie. Molární hmotnost je vypočítána z úseku při $c = 0$

I InterActivity: Z uvedených dat vypočítejte osmotický viriálový koeficient B .

Příklad 5.4: Použití osmometrie pro určení molární hmotnosti makromolekuly

Osmotické tlaky roztoku poly(vinyl chloridu), PVC, v cyklohexanonu při 298 K jsou uvedeny níže. Tlak je vyjádřen jako výška sloupce roztoku (s hustotou $\rho = 0,980 \text{ g cm}^{-3}$), který za rovnováhy odpovídá osmotickému tlaku. Určete molární hmotnost polymeru.

$c / (\text{g dm}^{-3})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
h / cm	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

Postup: Osmotický tlak je změřen pro řadu hmotnostních koncentrací a závislost Π/c proti c využijeme pro určení molární hmotnosti polymeru. Použijeme rovn. (5.40) s $c_j = c/M$ kde c je v tomto případě hmotnostní koncentrace polymeru a M jeho molární hmotnost. Vztah mezi osmotickým tlakem a hydrostatickým tlakem je $\Pi = \rho hg$ (viz Příklad 1.1) s $g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$. S těmito substitucemi přechází rovn. (5.40) na tvar

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g M} \left(1 + \frac{Bc}{M} + \dots \right) = \frac{RT}{\rho g M} + \left(\frac{RTB}{\rho g M^2} \right) c + \dots$$

Abychom našli M , sestojíme graf závislosti h/c proti c a budeme očekávat přímkou s úsekem $RT/(\rho g M)$ při $c = 0$.

Řešení: Data poskytují následující hodnoty veličin pro vnesení do grafu

$c / (\text{g dm}^{-3})$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
$(h/c) / (\text{cm g}^{-1} \text{dm}^3)$	0,28	0,36	0,503	0,729	0,889

Jejich vnesením získáme Obr. 5.28, úsek je roven 0,21. Proto

$$M = \frac{RT}{\rho g \cdot 0,21 \text{ cm g}^{-1} \text{dm}^3} = \frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1})(298 \text{ K})}{(980 \text{ kg m}^{-3})(9,81 \text{ m s}^{-2}) \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^4 \text{kg}^{-1}} = 1,2 \cdot 10^2 \text{ kg mol}^{-1}$$

kde byl použit přepočít $1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ J}$. Hmotnosti makromolekul jsou často udávány v daltonech (Da), přičemž $1 \text{ Da} = m_u = 1,660 538 921 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. (Podle novějších doporučení je dalton považován za alternativní název pro atomovou hmotnostní jednotku u rovnou $1/12$ hmotnosti neutrálního atomu ^{12}C v základním stavu; pozn. překl.). Makromolekula v tomto příkladu má hmotnost molekuly přibližně 120 kDa. Moderní osmometry poskytují osmotický tlak v pascálech, takže rozbor dat je přehlednější a rovn. (5.40) může být použita přímo. Jak uvidíme v kapitole 19, hodnota získaná z osmometrie je „střední číselná molární hmotnost“.

Vyzkoušejte se sami 5.6: Odhadněte snížení teploty tání pro nejkoncentrovanější z roztoků, pro K_f použijte hodnotu $1,0 \text{ K}/(\text{mol kg}^{-1})$. [0,8 mK]

Využití v biologii

I-5.1 Osmóza ve fyziologii a biochemii

Osmóza pomáhá biologickým buňkám udržovat jejich strukturu. Buněčné membrány jsou polopropustné a dovolují pronikat vodě, malým molekulám a hydratovaným iontům, zatímco průchod biopolymerů syntetizovaných uvnitř buněk je blokován. Rozdíl koncentrací rozpuštěných látek uvnitř a vně buněk vyvolává osmotický tlak, takže voda proniká do koncentrovanějších roztoků uvnitř buněk a nese s sebou malé molekuly vyživující buňky. Přívod vody rovněž udržuje buň-

ky nabobtnalé, zatímco dehydratace způsobuje jejich smršťování. Tyto vlivy jsou důležité pro každodenní lékařskou praxi. Aby byla udržena celistvost krevních buněk, musí být roztoky, které jsou injektovány do krevního řečiště při transfúzích a nitrožilní výživě, izotonické s krví, tzn. musí mít stejný osmotický tlak jako krev. Je-li injektovaný roztok příliš zředěný (hypotonický), nastane tok rozpouštědla do buněk, aby se vyrovnal osmotický tlak, a to způsobí roztržení buněk a jejich smrt v důsledku procesu zvaného hemolýza. Pokud je roztok naopak příliš koncentrovaný (hypertonický), vyrovnání osmotického tlaku vede k toku rozpouštědla ven z buněk, které se smrští a hynou.

Osmóza je také základem dialýzy, běžné techniky pro odstranění nečistot z roztoků biologických makromolekul a pro studium vazeb malých molekul na makromolekuly (např. vazby inhibitoru na enzym nebo antibiotika na DNA a sledování dalších případů kooperace nebo inhibice pomocí malých molekul vázaných na velké). Při čištění pomocí osmózy se roztok makromolekul obsahující nečistoty (ionty nebo malé molekuly, včetně malých bílkovin či nukleových kyselin) umístí do vaku zhotoveného z materiálu, který působí jako polopropustná membrána, a takto naplněný vak se umístí v rozpouštědle. Membrána dovoluje průchod malým iontům a molekulám, nikoliv velkým makromolekulám, takže malé částice projdou membránou, zatímco makromolekuly zůstanou v roztoku. V praxi však vyčištění vzorku, tj. odvedení většiny nečistot z dialyzačního vaku, vyžaduje několikerou výměnu vnějšího rozpouštědla.

5.3 Fázové diagramy dvousložkových systémů

S fázovými diagramy jednosložkových systémů jsme se již setkali v kapitole 4. Fázové diagramy dvousložkových systémů jsou složitější, neboť další proměnnou je zde složení. Na druhé straně umožňují užitečné shrnutí fázových rovnováh jak pro ideální, tak pro empiricky sestavené reálné systémy.

5.3.1 Diagramy s tlakem par

Důležité pojmy:

- Raoultův zákon se používá k výpočtům celkového tlaku par dvousložkového systému dvou těkavých kapalin.
- Složení páry v rovnováze s dvousložkovou směsí se počítá pomocí Daltonova zákona.
- Složení parní a kapalně fáze v rovnováze jsou na koncích spojovací čáry.
- Pákové pravidlo se používá pro odvození poměrných množství jednotlivých fází v rovnováze.

Parciální tlaky par složek ideálního roztoku dvou těkavých kapalin jsou svázány se složením kapalně fáze prostřednictvím Raoultova zákona (odst. 5.1.3)

$$p_A = x_A p_A^* \quad p_B = x_B p_B^* \quad [*] \quad (5.41)$$

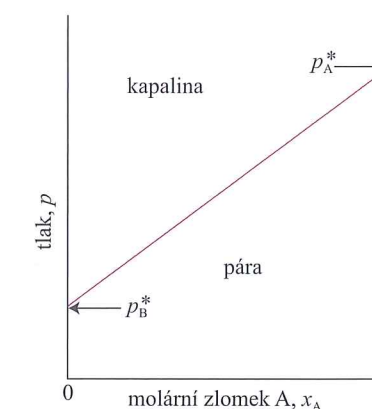
kde p_A^* je tlak par čisté složky A a p_B^* čisté složky B. Celkový tlak p směsi je tedy

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A \quad [*] \quad (5.42)$$

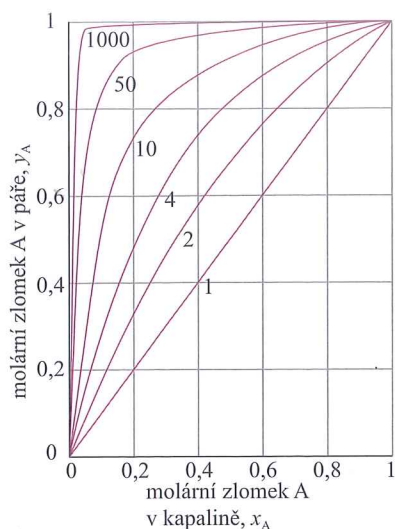
Tento vztah ukazuje, že celkový tlak par (při určité konstantní teplotě) se mění lineárně se složením od p_B^* do p_A^* , když se x_A mění od 0 do 1 (Obr. 5.29).

5.3.1.1 Složení páry

Složení kapaliny a páry, které jsou ve vzájemné rovnováze, nemusí být nezbytně stejná. Zdravý rozum říká, že pára by měla být bohatší na těkavější složku. Toto očekávání lze potvrdit následovně: Parciální tlaky složek jsou dány rovn. (1.13).

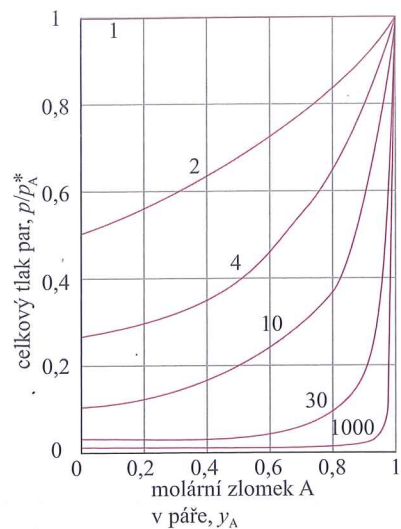


Obr. 5.29: Závislost celkového tlaku par dvousložkové směsi řídicí se Raoultovým zákonem na molárním zlomku složky A v kapalině



Obr. 5.30: Závislosti molárního zlomku A v páře dvojsložkové směsi na molárním zlomku A v kapalině vypočítané pomocí rovn. (5.44) pro různé hodnoty p_A^*/p_B^* (označení každé křivky) se složkou A těkavější než složka B. Ve všech případech je pára bohatší na složku A než kapalina

I InterActivity: Pro reprodukování výsledků uvedených na **Obr. 5.30** nejprve přeformulujte rovn. (5.44) tak, aby byl molární zlomek y_A vyjádřen jako funkce x_A a poměru p_A^*/p_B^* . Pak vynesťte y_A proti x_A pro několik hodnot poměru $p_A^*/p_B^* > 1$.



Obr. 5.31: Závislosti tlaku par stejného systému jako na **obr. 5.30** na molárním zlomku A v páře získané pomocí rovn. (5.45). Jednotlivé křivky jsou označeny hodnotami p_A^*/p_B^*

I InterActivity: Pro reprodukování výsledků uvedených na **Obr. 5.31** nejprve přeformulujte rovn. (5.45) tak, aby byl poměr p/p_A^* vyjádřen jako funkce y_A a poměru p_A^*/p_B^* . Pak vynesťte y_A proti x_A pro několik hodnot poměru $p_A^*/p_B^* > 1$.

Z Daltonova zákona plyne, že molární zlomky v plynu, y_A a y_B , jsou

$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad y_B = \frac{p_B}{p} \quad (5.43)$$

Je-li směs ideální, pak lze parciální tlaky a celkový tlak vyjádřit pomocí molárních zlomků v kapalině použitím rovn. (5.41) pro p_i a rovn. (5.42) pro celkový tlak p , což vede ke vztahu

$$y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A} \quad y_B = 1 - y_A \quad [*] \quad (5.44)$$

Závislost složení páry na složení kapaliny pro různé hodnoty $p_A^*/p_B^* > 1$ ukazují **Obr. 5.30**. Vidíme zde, že ve všech případech $y_A > x_A$, tj. že pára je bohatší na těkavější složku než kapalina. Pověšimně si, že pokud je složka B netěkavá, tzn. při dané teplotě je $p_B^* = 0$, pak nevytváří žádný příspěvek k páře ($y_B = 0$).

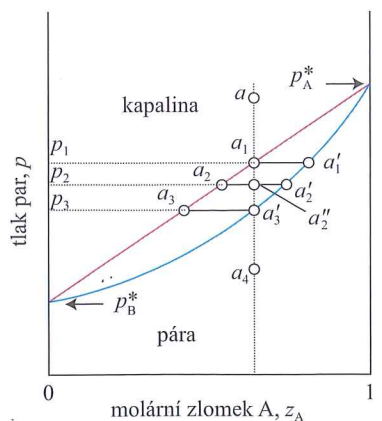
Rovnice (5.42) popisuje, jak se mění celkový tlak směsi se složením kapaliny. Protože rovn. (5.44) poskytuje vztah mezi složením kapaliny a složením páry, můžeme nyní nalézt vztah mezi celkovým tlakem par a složením páry

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)y_A} \quad [*] \quad (5.45)$$

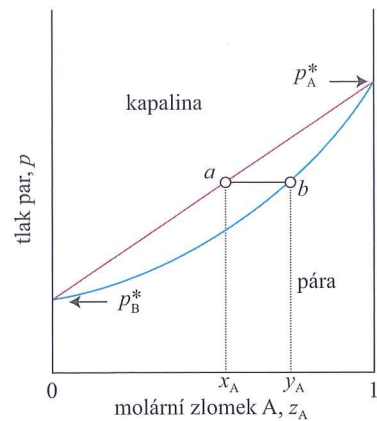
Tato funkce je uvedena na **Obr. 5.31**.

5.3.1.2 Interpretace diagramů

Zabýváme-li se destilací, pak nás stejnou měrou zajímá složení kapalně i parní fáze. Je tedy smysluplné spojit **Obr. 5.29** a **5.31** do jednoho – **Obr. 5.32**. Bod a představuje tlak par směsi se složením x_A a bod b pak složení páry, která je v rovnováze s kapalinou při tomto tlaku. Obsažnější vysvětlení fázového diagramu



Obr. 5.33: Body v diagramu tlak–složení diskutované v textu. Svislá přímka procházející bodem a je izopleta, čára konstantního celkového složení

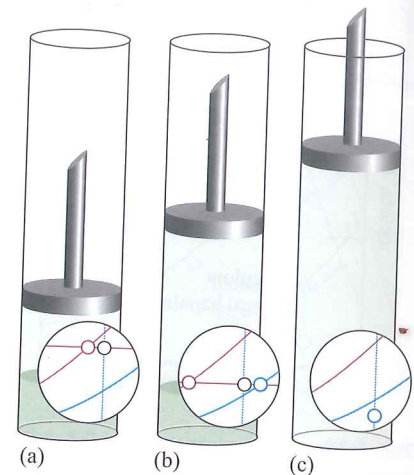


Obr. 5.32: Závislosti celkového tlaku par ideálního roztoku na molárním zlomku A. Body mezi dvěma rovnovážnými liniemi odpovídají stavu s oběma fázemi (kapalina, pára), body vně této oblasti pak stavům s jedinou fází. Molární zlomek je označen z_A , jak je vysvětleno v textu

získáme, pokud interpretujeme vodorovnou osu jako prezentaci celkového (globálního) složení systému, z_A . Je-li tedy vodorovná osa diagramu tlaku par označena jako z_A , pak všechny body nad červenou přímkou v grafu odpovídají systému, který je pod takovým tlakem, že obsahuje pouze kapalnou fázi (tlak je vyšší než tlak par), a tudíž $z_A = x_A$ je složení kapaliny. Všechny body pod spodní křivkou naopak odpovídají systému, který je pod tak nízkým tlakem, že obsahuje pouze parní fázi (tlak je nižší než tlak par), a tudíž $z_A = y_A$. Body mezi těmito dvěma čarami odpovídají systému, ve kterém jsou přítomny obě fáze, kapalina a pára.

Zkoumejme, jaký bude mít vliv snižování tlaku na kapalnou směs s celkovým složením a na **Obr. 5.33**. Snižování tlaku lze realizovat vytahováním pístu (**Obr. 5.34**). Změny v systému neovlivní celkové složení, takže stav systému se pohybuje dolů podél svislé přímky, která prochází bodem a . Tato přímka se nazývá izopleta, z řeckého výrazu pro „stejná hojnost“. Dokud není dosaženo bodu a_1 (tj. dokud není tlak snížen na p_1), systém obsahuje jednu kapalnou fázi. V bodě a_1 může kapalina existovat v rovnováze se svou párou. Jak jsme již viděli, složení této páry je dáno bodem a'_1 . Čára spojující tyto dva body představující fáze v rovnováze se nazývá **spojovací čára** (angl. *tie line*). Složení kapaliny je stejné jako na počátku (a_1 leží na isopletě procházející bodem a), takže nutným závěrem je to, že žádná pára není přítomna; nepatrné množství přítomné páry (v limitě nulové) má složení a'_1 .

Nyní se zabývejme vlivem snížení tlaku na hodnotu p_2 , tzn. převedení systému na tlak a celkové složení reprezentované bodem a_2 ". Tento nový tlak je nižší než tlak původní kapaliny, takže kapalina se vypařuje, dokud tlak zbylé kapaliny neklesne na p_2 . Složení této kapaliny je a_2 . Složení páry v rovnováze s touto kapalinou musí být dáno bodem a'_2 na opačné straně spojovací čáry. Pokud je tlak dále snížen na p_3 , dojde k dalším změnám složení fází a složení kapaliny a páry jsou reprezentovány body a_3 a a'_3 . Bod a'_3 odpovídá systému, ve kterém je složení páry rovno celkovému složení, takže nutným závěrem je to, že žádná kapalina není přítomna; nepatrné množství přítomné kapaliny (v limitě nulové) má složení a_3 . Další snížení tlaku převede systém do stavu a_4 ; v tomto stavu je přítomna pouze pára a její složení je stejné jako celkové složení systému (složení kapaliny přítomné na začátku).



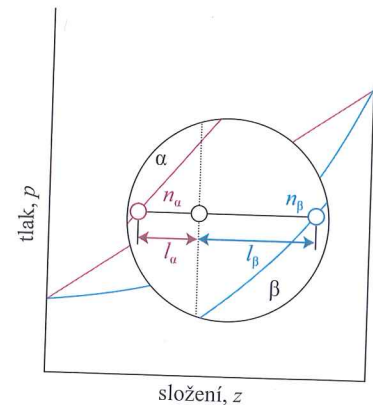
Obr. 5.34: (a) V zásobníku je v rovnováze kapalina se svou párou. Vložený výsek z fázového diagramu ukazuje složení obou fází a jejich množství (na základě pákové pravidla). (b) Mění-li se vytahováním pístu tlak, změní se i složení fází, jak ukazuje spojovací čára ve fázovém diagramu. (c) Když je píst vytažen tak, že všechna kapalina se odpaří a je přítomna pouze pára, tlak poklesne a bod ve fázovém diagramu se posune do jednofázové oblasti.

5.3.1.3 Pákové pravidlo

Bod ve dvoufázové oblasti fázového diagramu neznázorňuje pouze kvalitativně skutečnost, že jsou v systému přítomny obě fáze, kapalná i parní, ale kvantitativně reprezentuje jejich poměrná množství. Abychom našli poměrná množství dvou fází α a β , které jsou v rovnováze, určíme vzdálenosti l_α a l_β na vodorovné spojovací čáře a pak použijeme pákové pravidlo (**Obr. 5.35**)

$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta \quad \text{pákové pravidlo} \quad (5.46)$$

Zde n_α je látkové množství fáze α a n_β množství fáze β . V případě ilustrovaném na **Obr. 5.35** je množství fáze α dvojnásobkem množství fáze β , neboť $l_\beta = 2 l_\alpha$.



Obr. 5.35: Pákové pravidlo. Vzdálenosti l_α a l_β jsou použity pro nalezení poměru látkových množství fází α (např. kapaliny) a β (např. páry) přítomných v rovnováze. Pravidlo je nazýváno pákové, protože podobné pravidlo dává do vzájemného vztahu hmotnosti na koncích páky a jejich vzdálenosti od osy otáčení (pro vyvážení páky platí $m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$)

Odůvodnění 5.4: Pákové pravidlo

Pro odvození pákového pravidla napíšeme pro celkové látkové množství $n = n_\alpha + n_\beta$ a celkové množství A $n_A = n z_A$. Celkové množství A je rovněž součtem množství A v obou fázích

$$n z_A = n_\alpha x_A + n_\beta y_A$$

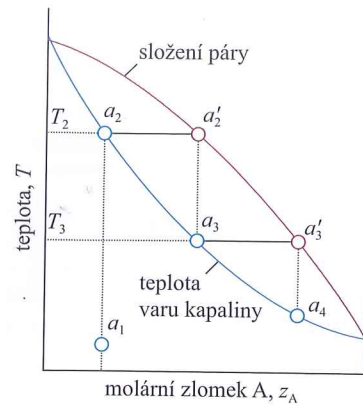
Protože také platí

$$n z_A = n_\alpha z_A + n_\beta z_A$$

dostaneme spojením těchto dvou výrazů rovnicí

$$n_\alpha (x_A - z_A) = n_\beta (z_A - y_A)$$

která odpovídá rovn. (5.46).



Obr. 5.36: Diagram teplota-složení ideální směsi, v níž je složka A těkavější než složka B. Postupná vypařování a kondenzace kapaliny s původním složením a_1 vedou ke kondenzátu, kterým může být až čistá složka A. Tato separační technika se nazývá frakční destilace

Názorný příklad: Při tlaku p_1 na Obr. 5.33 je poměr $l_{\text{vap}}/l_{\text{liq}}$ pro tuto spojovací čáru téměř nekonečný, takže poměr $n_{\text{liq}}/n_{\text{vap}}$ je také téměř nekonečný a v systému jsou přítomny pouze stopy páry. Jakmile je tlak snížen na p_2 , je hodnota $l_{\text{vap}}/l_{\text{liq}}$ přibližně 0,5 a množství kapaliny je zhruba poloviční jako množství páry. Když je tlak snížen na p_3 , je vzorek téměř celý v parní fázi a protože $l_{\text{vap}}/l_{\text{liq}} = 0$, jsou v systému přítomny pouze stopy kapaliny.

5.3.2 Diagramy teplota–složení

Důležité pojmy:

- Fázové diagramy mohou být využity k popisu procesů frakční destilace.
- V závislosti na relativní síle mezimolekulových interakcí se mohou tvořit azeotropy s maximem nebo minimem bodu varu.
- Tlak par systému tvořeného nemísitelnými kapalinami je součet tlaků par čistých kapalin.
- Fázový diagram lze využít pro popis destilace částečně mísitelných kapalin.

Pro vysvětlení destilace potřebujeme diagram teplota–složení, tj. fázový diagram, ve kterém rovnovážné křivky udávají složení fází v rovnováze při různých teplotách (a při daném tlaku, typicky 0,1 MPa). Příklad je uveden na Obr. 5.36. Poznamenejme, že kapalná fáze nyní leží v dolní části diagramu.

5.3.2.1 Destilace směsi

Uvažujme, co se stane, budeme-li zahřívát kapalinu se složením a_1 na Obr. 5.36. Jakmile teplota dosáhne hodnoty T_2 , kapalina začne vřít. Kapalina má složení a_2 (stejně jako a_1) a pára (která je přítomna pouze ve stopovém množství) má složení a'_2 – je bohatší na těkavější složku (s nižší teplotou varu). Z polohy bodu a_2 můžeme určit složení páry při teplotě varu a z umístění čáry spojující a_2 a a'_2 lze odečíst teplotu varu (T_2) původní kapaliny.

Při **jednoduché destilaci** se pára odebírá a zkupňuje. Postup se používá pro oddělování těkavé kapaliny od netěkavé rozpuštěné látky nebo od látky v pevném stavu. Při **frakční destilaci** se cyklus var–kondenzace postupně opakuje – tento způsob se používá pro dělení těkavých kapalin. Probíhající procesy můžeme sledovat tak, že zkoumáme, co se stane s prvním kondenzátem se složením a_3 , když je znovu zahřát. Fázový diagram ukazuje, že tato směs vře při teplotě T_3 a poskytuje páru se složením a'_3 , která je ještě bohatší na těkavější složku. Tato pára se odebírá a kondenzuje na kapalinu se složením a_4 . Cyklus se může opakovat, dokud není většina složky A v parní fázi, zatímco čistá složka B zůstane v kapalině.

Účinnost frakční kolony se vyjadřuje pomocí **počtu teoretických pater**, což je počet kroků odpaření–kondenzace potřebných pro dosažení kondenzátu s požadovaným složením z dané počáteční směsi. K dosažení stupně oddělení ukázaného na Obr. 5.37a musí mít frakční kolona tři teoretická patra. Pro dosažení téhož stupně oddělení pro systém na Obr. 5.37b, kde složky mají vzájemně bližší parciální tlaky, musí být frakční kolona navržena tak, aby odpovídala pěti teoretickým patřům.

5.3.2.2 Azeotropy

Ačkoliv mnoho směsí kapalin má diagramy teplota–složení podobné ideálnímu případu na Obr. 5.36, značný počet důležitých systémů vykazuje výrazné odchylky. Ve fázovém diagramu (Obr. 5.38) se může objevit maximum, pokud preferované interakce mezi molekulami A a B sníží tlak par směsi pod hodnotu odpo-

vídající ideálnímu roztoku, tzn. interakce A-B zvýší stabilitu kapaliny. V těchto případech je dodatková Gibbsova energie (odst. 5.2.1) záporná (příznivější pro míšení než v ideálním případě). Jako příklady takového chování lze uvést směsi trichlormethan–propanol a kyselina dusičná–voda. Fázové diagramy s minimem (Obr. 5.39) představují případy, kdy je směs destabilizována relativně vzhledem k ideálnímu roztoku, interakce A-B jsou méně preferované. Dodatková Gibbsova energie takových směsí je kladná (méně příznivá pro míšení než v ideálním případě) s příspěvky entalpického i entropického původu. Jako příklady takového chování lze uvést směsi dioxan–voda a ethanol–voda.

Odchylky od ideality nemusí být vždy tak velké, aby se projevíly maximem či minimem ve fázovém diagramu, ale pokud dostatečně velké jsou, pak mají pro destilaci důležité důsledky. Uvažujme kapalinu se složením a vpravo od maxima na Obr. 5.38. Pára (v bodě a'_2) vroucí směsi je bohatší na složku A. Jestliže je tato pára odebrána (a zkupněna jinde), pak se složení zbývající kapaliny posune směrem ke směsi bohatší na složku B reprezentované bodem a_3 a pára v rovnováze s touto směsí bude mít složení a'_3 . Když je tato pára odebrána, složení vroucí kapaliny se posune do bodu a_4 a složení páry do bodu a'_4 . Protože složka A je odebírána ve větší míře než složka B, složení zbylé kapaliny se v průběhu odpařování posouvá směrem ke složce B. Teplota varu kapaliny roste a pára se obohacuje o složku B. Když je odpařeno dostatečné množství A, kapalina dosáhne složení b , kdy pára má stejné složení jako kapalina. Další odpařování tak nevede ke změnám složení. O takové směsi se říká, že tvoří **azeotrop**²⁾. Je-li dosaženo azeotropického složení, nelze složky oddělit destilací, neboť kondenzát má stejné složení jako azeotropická kapalina. Příkladem tvorby azeotrupu je směs kyselina chlorovodíková–voda, která je azeotropická při 80 hmotn. % vody a vře při 108,6 °C (za normálního tlaku).

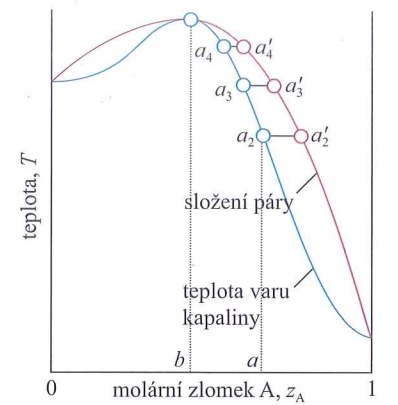
Systém, jehož fázový diagram je na Obr. 5.39, je rovněž azeotropický, ale vykazuje azeotropii poněkud jiným způsobem. Začneme se směsí o složení a_1 a sledujme složení páry podél frakční kolony (je to svislá trubice naplněná skleněnými kroužky, aby se zvětšila plocha styku fází). Směs vře v bodě a_2 za vzniku páry se složením a'_2 . Ta v koloně kondenzuje na kapalinu se stejným složením (označena jako a_3). Tato kapalina je pak v rovnováze s parou a'_3 , která výše v koloně zkondenzuje na kapalinu opět se stejným složením (označeným jako a_4). Frakční destilace tedy posouvá složení páry směrem k azeotropickému složení, ale nikoliv za ně. Azeotropická pára pak vystupuje z vrcholu kolony (při dostatečném, teoreticky nekonečném počtu pater; pozn. překl.). Příkladem je směs ethanol–voda, která vře beze změn ve složení, je-li obsah vody 4 hmotn. % a teplota 78 °C.

5.3.2.3 Nemísitelné kapaliny

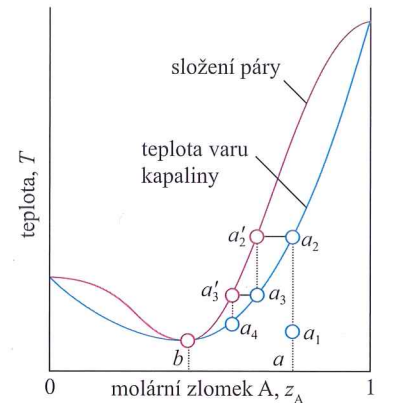
Nakonec se budeme zabývat destilací dvou nemísitelných kapalin, např. oktanu a vody. V rovnováze je nepatrné množství kapaliny A rozpuštěno v kapalině B a podobně nepatrné množství kapaliny B je rozpuštěno v kapalině A; obě kapaliny jsou nasyceny druhou složkou (Obr. 5.40a).

V důsledku toho je celkový tlak par směsi blízko tlaku $p = p_A^* + p_B^*$. Jestliže se teplota zvýší na hodnotu, při které je celkový tlak roven atmosférickému tlaku, dochází k varu a rozpuštěné látky jsou vypuzovány z roztoku. Var však způsobuje silné promíchávání směsi, takže každá složka je udržována ve stavu nasycení druhou složkou a vypuzování pokračuje, neboť tyto velmi zředěné roztoky jsou neustále obnovovány. Podstatný je přítom právě těsný kontakt: dvě nemísitelné kapaliny zahříváné v nádobě jako na Obr. 5.40b by jinak pravděpodobně nevřely při téže teplotě. Přítomnost nasycených roztoků vede k tomu, že směs vře při nižší teplotě, než při které by vřela kterákoli z obou složek sama, protože var započne při teplotě, kdy hodnoty 0,1 MPa dosáhne celkový tlak par, a ne při teplotě, kdy dosáhne 0,1 MPa tlak par jedné či druhé složky. Tato skutečnost je základem pro **parní destilaci** (přehánění vodní parou), která umožňuje destilaci organických

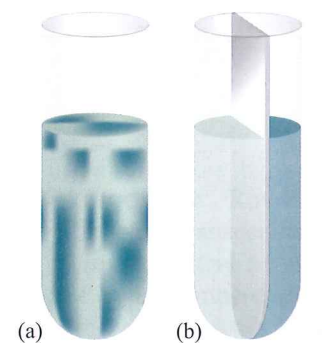
²⁾ Název pochází z řeckých slov pro „vroucí beze změn“.



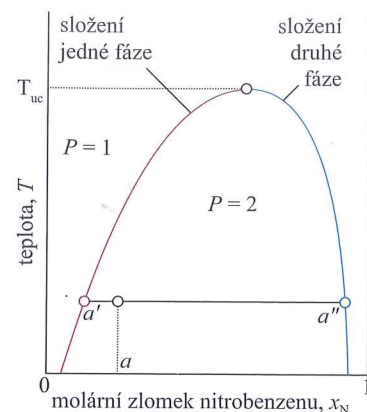
Obr. 5.38: Azeotrop s maximem teploty varu. Je-li destilována kapalina se složením a , pak se složení zbylé kapaliny posouvá směrem k b , ale nikoliv dále



Obr. 5.39: Azeotrop s minimem teploty varu. Je-li frakčně destilována směs se složením a , pak se složení páry ve frakční koloně posouvá směrem k b a dále se již nemění



Obr. 5.40: Destilace dvou nemísitelných kapalin (a) může být považována za společnou destilaci oddělených složek (b). Var nastane v okamžiku, kdy se součet parciálních tlaků vyrovná s vnějším tlakem



Obr. 5.41: Diagram teplota–složení pro směs hexanu a nitrobenzenu při 0,1 MPa. Oblast pod křivkou odpovídá složení a teplotám, při kterých jsou kapaliny částečně mísitelné. Horní kritická teplota, T_{uc} , je teplota, nad kterou se kapaliny vzájemně mísí ve všech poměrech

látek nerozpustných ve vodě a citlivých na zahřívání při nižší teplotě, než je jejich normální teplota varu. Jediným nedostatkem je, že složení kondenzátu je dáno poměrem tlaků par složek, takže málo těkavé látky destilují v malých množstvích.

5.3.3 Fázové diagramy rovnováhy kapalina–kapalina

Důležité pojmy:

- Rozdělení částečně mísitelných kapalin na fáze může probíhat při teplotě nižší, než je horní kritická rozpouštěcí teplota, nebo při teplotě vyšší, než je dolní kritická rozpouštěcí teplota; takový děj lze popsat pomocí modelu regulárního roztoku.
- Horní kritická rozpouštěcí teplota je nejvyšší teplota, při které dochází k rozdělení na fáze. Dolní kritická rozpouštěcí teplota je teplota, pod kterou se složky mísí ve všech poměrech a nad kterou tvoří dvě fáze.
- Výsledek destilace azeotropu s minimem teploty varu závisí na tom, zda jsou kapaliny zcela mísitelné před tím, než dojde k varu, nebo var nastává dříve, než se kapaliny zcela smísí.

Nyní se zabýváme diagramem teplota–složení pro systém, který se skládá ze dvojice částečně mísitelných kapalin, což jsou kapaliny, které se nemísí ve všech poměrech při všech teplotách. Příkladem je směs hexanu a nitrobenzenu. Pro interpretaci diagramu platí stejné zásady jako pro diagramy rovnováhy kapalina–pára.

5.3.3.1 Rozdělení na fáze

Předpokládejme, že přidáme malé množství kapaliny B do vzorku kapaliny A při teplotě T . Kapalina B se zcela rozpustí a dvousložkový roztok zůstává jednofázový. Přidáváme-li dále kapalinu B, může dojít ke stavu, kdy se další množství B již nerozpustí. Vzorek se nyní skládá ze dvou fází ve vzájemné rovnováze. Fáze přítomná v největším množství je kapalina A nasycená kapalinou B, menší objem má fáze kapaliny B nasycené kapalinou A. V diagramu teplota–složení na **Obr. 5.41** je složení první fáze reprezentováno bodem a' , složení druhé fáze pak bodem a'' . Relativní množství těchto dvou fází jsou dána pákovým pravidlem. Když je přidáno další množství B, složka A se v něm rozpouští. Složení fází v rovnováze zůstávají a' a a'' . Jestliže je přítomno takové množství B, že může rozpustit veškerou A, nastává stav, kdy se systém opět přemění v jedinou fázi. Další přidávání B jen zředí roztok a systém zůstává jednofázový.

Složení dvou fází v rovnováze se mění s teplotou. Pro směs hexanu a nitrobenzenu se zvýšením teploty zvýší jejich mísitelnost. Dvofázová oblast proto pokrývá užší rozsah složení, neboť každá z fází je bohatší na minoritní složku: fáze bohatá na A je bohatší na B a fáze bohatá na B je bohatší na A. Celý fázový diagram můžeme sestavit opakováním experimentu při různých teplotách a nakreslením celé obálky dvofázové oblasti, tj. rovnovážné křivky.

Příklad 5.5: Interpretace fázového diagramu pro rovnováhu kapalina–kapalina

Při teplotě 290 K byla připravena směs 50 g hexanu (0,58 mol C_6H_{14}) a 50 g nitrobenzenu (0,41 mol $C_6H_5NO_2$). Jaká jsou složení fází a v jakém poměru se nacházejí?

Postup: Složení fází v rovnováze jsou dána body, ve kterých spojovací čára pro danou teplotu protíná rovnovážnou křivku. Jejich poměrná množství jsou dána pákovým pravidlem – rovn. (5.46). Teplotu, při které jsou složky zcela mísitelné, lze nalézt prodloužením izoplety směrem vzhůru a vyznačením teploty, při které izopleta vstoupí do jednofázové oblasti fázového diagramu.

Řešení: Hexan označíme písmenem H a nitrobenzen N. Řešení je ilustrováno na **Obr. 5.42**, který je zjednodušenou variantou **Obr. 5.41**. Bod $x_N = 0,41$, $T = 290$ K se nachází ve dvofázové oblasti fázového diagramu. Vodorovná spojovací čára protíná rovnovážnou křivku při $x_N = 0,35$ a $x_N = 0,83$, což jsou složení dvou rovnovážných fází. Podle pákového pravidla je poměr látkových množství fází roven poměru vzdáleností l_α a l_β

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} = \frac{0,83 - 0,41}{0,41 - 0,35} = \frac{0,42}{0,06} = 7$$

V systému tedy je přítomno přibližně 7krát více fáze bohaté na hexan než fáze bohaté na nitrobenzen. Zahřátím na 292 K přejdeme do jednofázové oblasti. Protože fázový diagram byl zkonstruován na základě experimentu, nejsou tyto závěry závislé na jakýchkoli předpokladech týkajících se ideality. Poněkud by se změnilo, pokud by byl systém podroben jinému tlaku.

Vyzkoušejte se sami 5.7: Zopakujte řešení pro 50 g hexanu a 100 g nitrobenzenu při 273 K. [$x_N = 0,09$ a $0,95$ v poměru 1:1,3; 294 K]

5.3.3.2 Kritické rozpouštěcí teploty

Horní kritická rozpouštěcí teplota T_{uc} (v angličtině také *upper consolute temperature*, *consolute* má význam dokonale mísitelný, index uc pochází z anglického *upper critical/consolute*; pozn. překl.) je nejvyšší teplota, při které probíhá oddělení fází. Nad horní kritickou teplotou jsou složky zcela mísitelné. Existence této teploty je způsobena tím, že tepelný pohyb molekul převládne nad tendencí snížit potenciální energii sdružováním jednoho typu molekul. Jedním z příkladů je systém nitrobenzen–hexan, jehož fázový diagram je na **Obr. 5.41**. Příkladem pevného roztoku je systém palladium–vodík, ve kterém do teploty 300 °C existují dvě fáze, jedna je pevný roztok vodíku v palladiu a druhá hydrid palladia. Při vyšších teplotách tvoří tento systém pouze jednu fázi (**Obr. 5.43**).

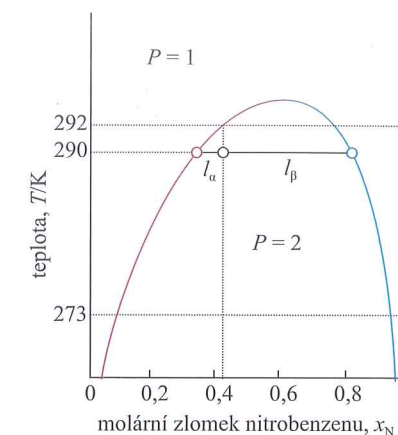
Termodynamická interpretace horní kritické rozpouštěcí teploty vychází ze směšovací Gibbsovy energie a jejích změn s teplotou. V **odst. 5.2.1** jsme viděli, že jednoduchý model reálného roztoku vede ke směšovací Gibbsově energii, jejíž chování je zobrazeno na **Obr. 5.44**. Pokud je parametr ζ zavedený v rovn. (5.28) větší než 2, pak směšovací Gibbsova energie má dvojnásobné minimum. Jako důsledek můžeme pro $\zeta > 2$ očekávat rozdělení systému na fáze. Pomocí téhož modelu lze ukázat, že složení odpovídající minimům můžeme získat z podmínky $\partial \Delta_{mix} G / \partial x = 0$, a jednoduchá úprava rovn. (5.29) vede k rovnici

$$\ln \frac{x}{1-x} + \zeta(1-2x) = 0 \quad (5.47)$$

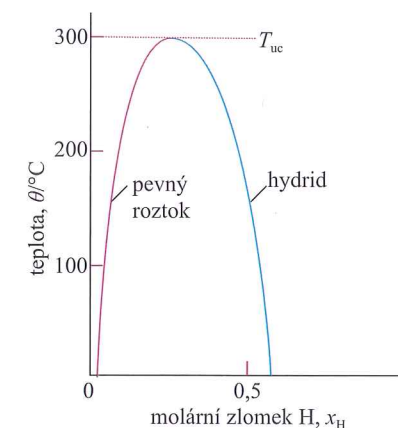
Řešení této rovnice je na **Obr. 5.45**. Vidíme, že když ζ klesá (což může být interpretováno jako vzrůst teploty za předpokladu, že se mezimolekulové síly nemění), tato dvě minima se pohybují směrem k sobě a splynou, když $\zeta = 2$.

Některé systémy vykazují dolní kritickou rozpouštěcí teplotu, T_{lc} (v angličtině také *lower consolute temperature*, index lc pochází z anglického *lower critical/consolute*; pozn. překl.), pod kterou se složky mísí ve všech poměrech a nad kterou tvoří dvě kapalné fáze. Příkladem je systém voda–triethylamin (**Obr. 5.46**). V tomto případě jsou složky při nižších teplotách více mísitelné, neboť tvoří slabý komplex; při vyšších se tento komplex rozpadá a složky jsou méně mísitelné.

Některé systémy vykazují horní i dolní kritickou rozpouštěcí teplotu. Příčinou dolní kritické teploty je rozpad slabých komplexů, který vede ke snížené mísitelnosti, tepelný pohyb při vyšších teplotách však opět směs homogenizuje, stejně jako v případě obvyklých částečně mísitelných kapalin. Nejznámějším příkladem je směs nikotinu a vody, které jsou částečně mísitelné mezi 61 °C a 210 °C (**Obr. 5.47**).

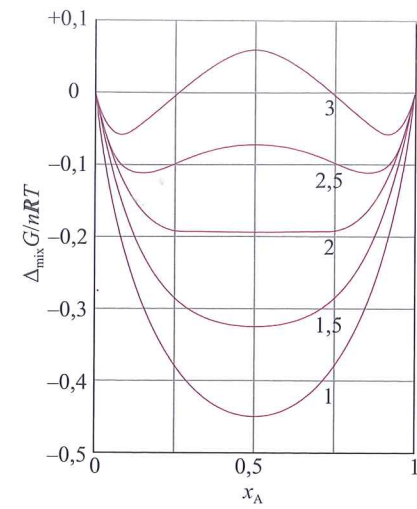


Obr. 5.42: Diagram teplota–složení pro směs hexanu a nitrobenzenu při 0,1 MPa s body a úsečkami diskutovanými v textu



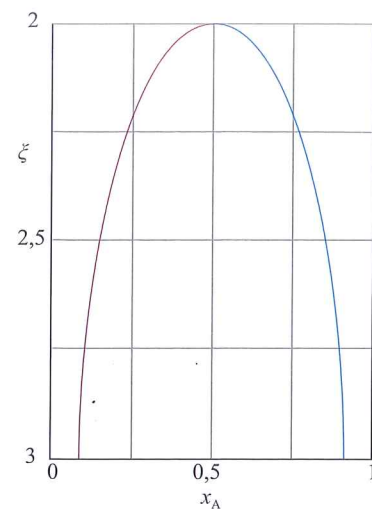
Obr. 5.43: Fázový diagram pro systém palladium/hydrid palladia, který má horní kritickou teplotu při 300 °C

Stručný komentář: Rovnice (5.47) je příkladem transcendentní rovnice, tj. rovnice, která nemá řešení, které by bylo možné vyjádřit v uzavřeném tvaru. Řešení může být pro různá ζ nalezeno numericky s využitím matematického software nebo vnesením prvního členu proti druhému a nalezením průsečíků pro měnící se ζ .



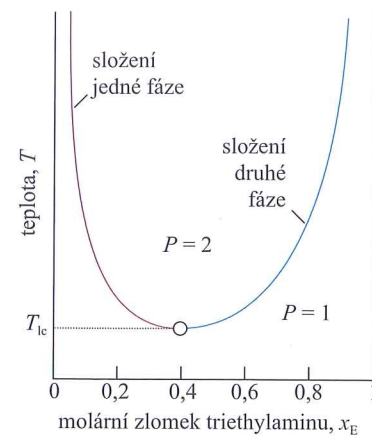
Obr. 5.44: Změny směšovací Gibbsovy energie systému, který vykazuje částečnou mísitelnost při nízkých teplotách. Systém se složením v oblasti $P = 2$ tvoří dvě fáze se složením odpovídajícími dvěma lokálními minimy křivky (obrázek je identický s obr. 5.19)

InterActivity: Vyjděte z rovn. (5.29) a napište vztah pro teplotu T_{min} při které má $\Delta_{\text{mix}} G$ minimum, jako funkci ζ a x_A . Pak sestrojte graf T_{min} proti x_A pro různá ζ . Pokuste se o fyzikální interpretaci všech maxim či minim, která na těchto grafech jsou.

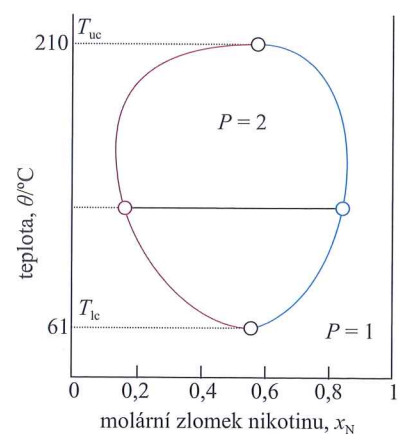


Obr. 5.45: Rovnovážná křivka vypočtená na základě modelu s parametrem ζ zavedeného v odst. 5.2.1.2

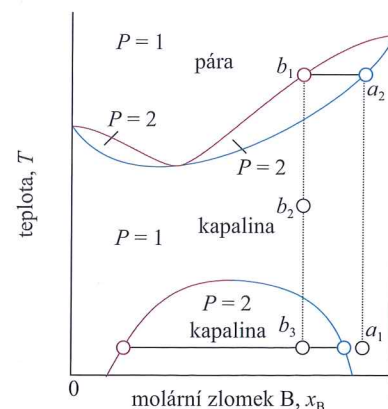
InterActivity: Pomocí matematického software nebo elektronického tabulkového procesoru vytvořte graf ζ proti x_A , a to buď řešením transcendentní rovnice $\ln\{x/(1-x)\} + \zeta(1-2x) = 0$ numericky (a), nebo pro různá ζ vynesete první člen transcendentní rovnice proti druhému a naleznete průsečíky (b).



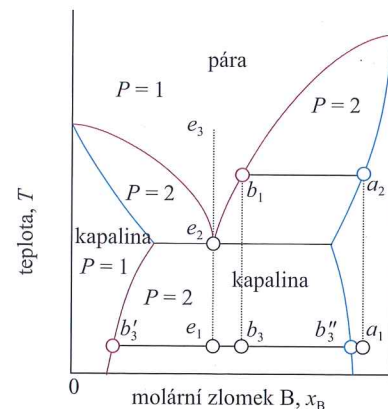
Obr. 5.46: Diagram teplota-složení pro systém voda/triethylamin. Tento systém vykazuje dolní kritickou teplotu při 292 K



Obr. 5.47: Diagram teplota-složení pro systém voda/nikotin za zvýšeného tlaku, který vykazuje horní i dolní kritickou teplotu. Povšimněte si vysoké horní kritické teploty (zvláště s ohledem na normální teplotu varu vody); diagram odpovídá systému za zvýšeného tlaku



Obr. 5.48: Diagram teplota-složení pro dvousložkový systém, jehož horní kritická teplota je nižší než teplota varu při všech složeních. Směs vykazuje azeotrop s minimem teploty varu



Obr. 5.49: Diagram teplota-složení pro dvousložkový systém, u něhož nastane var dříve (při nižší teplotě) než se obě kapaliny stanou dokonale mísitelné (tj. teplota varu je při daném tlaku nižší než horní kritická teplota; pozn. překl.)

5.3.3.3 Destilace částečně mísitelných kapalin

Zabývejme se nyní dvojicí kapalin, které jsou částečně mísitelné a tvoří azeotrop s minimem teploty varu. Tato kombinace je vcelku běžná, neboť obě uvedené vlastnosti odrážejí snahu obou druhů molekul vyhnout se vzájemnému setkání (interakci). Mohou přitom nastat dvě možnosti:

- kapaliny jsou zcela mísitelné již před tím, než začnou vřít (tj. horní kritická rozpouštěcí teplota je nižší než teplota varu při daném tlaku),
- var nastává již před tím, než se kapaliny zcela smísí (tj. teplota varu při daném tlaku je nižší než horní kritická rozpouštěcí teplota).

Obrázek 5.48 představuje fázový diagram dvou složek, které jsou zcela mísitelné již při nižší teplotě, než při které nastane var. Destilací směsi se složením a_1 vzniká pára o složení b_1 , která kondenzuje na zcela mísitelný jednofázový roztok v bodě b_2 . K oddělení fází dojde pouze tehdy, je-li destilát ochlazen do bodu ve dvoufázové oblasti, např. b_3 . To však platí pouze pro první kapku destilátu. Pokud destilace pokračuje, složení zbývající kapaliny se mění a nakonec, když je všechen vzorek odpařen a poté zkondenzován, složení je zpět v bodě a_1 .

Na **Obr. 5.49** je zachycena druhá možnost, kdy neexistuje horní kritická rozpouštěcí teplota (kapalná směs tedy nemůže této teploty dosáhnout, neboť za daného tlaku začne vřít při nižší teplotě; pozn. překl.). Destilát získaný z kapaliny s počátečním složením a_1 má složení b_3 a je dvoufázovou směsí. Jedna fáze má složení b'_3 a druhá b_3'' .

Chování systému se složením reprezentovaným izopleťou e na **Obr. 5.49** je zajímavé. Systém v bodě e_1 tvoří dvě fáze, které setrvávají (ve měnícím se poměru a s měnícím se složením) až do bodu varu e_2 . Pára této směsi má stejné složení jako kapalina (kapalina je azeotrop). Podobně zkvalnění páry se složením e_3 vede ke dvoufázové kapalině se stejným celkovým složením. Při neměnné teplotě se směs odpařuje a kondenzuje, jako by to byla čistá látka.

Oba fázové diagramy na **Obr. 5.48** a **5.49** spolu vzájemně souvisejí. Vzhledem k tomu, že rovnováha mezi kapalinou a parou je ovlivňována tlakem mnohem více než rovnováha mezi kapalnými fázemi, může při snížení tlaku přejít diagram na **Obr. 5.48** na diagram na **Obr. 5.49** a naopak.

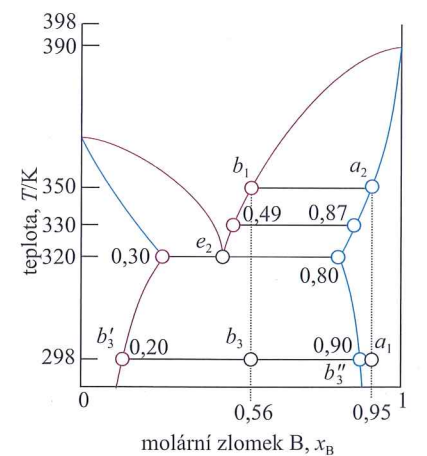
Příklad 5.6: Interpretace fázového diagramu

Uvedte, jaké změny nastanou, když je směs se složením $x_B = 0,95$ (a_1) na **Obr. 5.50** uvedena k varu a poté je vzniklá pára zkvalněna.

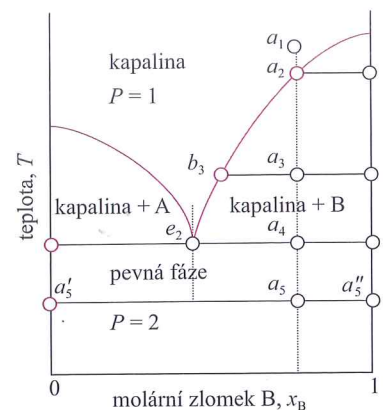
Postup: Plocha, ve které bod leží, poskytuje informaci o počtu fází; složení fází jsou dána průsečíky vodorovné spojovací čáry s rovnovážnými křivkami; poměrná množství jsou dána pákovým pravidlem.

Řešení: Počáteční bod a_1 je v jednofázové oblasti. Je-li systém zahřát, pak při 350 K vře (a_2) a odpovídající pára má složení $x_B = 0,56$ (b_1). Kapalina se obohacuje o B a poslední kapka (čistá složka B) se odpaří při 390 K. Rozsah bodu varu kapaliny je tedy od 350 do 390 K. Je-li odebrána počáteční pára, pak má složení $x_B = 0,56$. Toto složení by se neměnilo, pokud by vzorek byl velmi velký, ale v případě vzorku konečné velikosti se složení posunuje k vyšším hodnotám x_B a konečně až k $x_B = 0,95$. Ochlazení destilátu odpovídá přechodu na isoplethu $x_B = 0,56$ – např. při 330 K má kapalná fáze složení $x_B = 0,87$ a pára $x_B = 0,49$; jejich poměrná množství jsou 1 : 4,4. Při 320 K se vzorek skládá ze tří fází: páry a dvou kapalin. Jedna kapalná fáze má složení $x_B = 0,30$, druhá $x_B = 0,80$ a jsou v poměru 0,92 : 1. Další ochlazení posune systém do dvoufázové oblasti a při 298 K jsou složení 0,20 a 0,90 při poměru množství fází 0,94 : 1. S postupujícím varem destilátu se celkové složení destilátu obohacuje o složku B. V okamžiku, kdy zkondenzuje poslední kapka, je složení stejné jako na počátku.

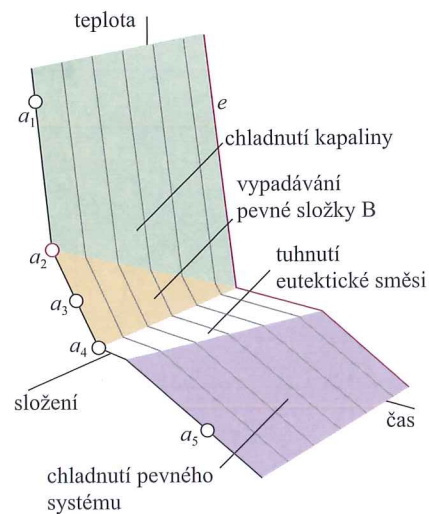
Vyzkoušejte se sami 5.8: Zopakujte řešení pro počáteční bod $x_B = 0,4$, $T = 298$ K.



Obr. 5.50: Body ve fázovém diagramu z obr. 5.49 diskutované v Příkladu 5.6



Obr. 5.51: Diagram teplota–složení pro dvě téměř nemísitelné pevné látky a jejich zcela mísitelné kapaliny. Pověšněte si podobnosti s obr. 5.49. Izopleta procházející bodem e odpovídá eutektickému složení, směsi s nejnižší teplotou tání



Obr. 5.52: Křivky chladnutí systému z obr. 5.51. Rychlost chladnutí pro izopletu a se v bodě a_2 zmenší, neboť z roztoku vypadává (tuhne) složka B. Prodleva (zastavení poklesu teploty) nastává v bodě a_4 , dokud nez tuhne eutektická směs. Tato prodleva trvá nejdéle pro eutektickou izopletu, e . Eutektická prodleva se zkrátí pro složení směsi bohatší na složku A, než je složení eutektika. Křivky chladnutí se používají ke konstrukci fázových diagramů

5.3.4 Fázové diagramy rovnováhy kapalina–pevná látka

Důležité pojmy:

- (a) Fázový diagram shrnuje vlastnosti teplota–složení dvousložkového systému s pevnou a kapalnou fází; při eutektickém složení kapalina se tuhá beze změn ve složení.
- (b) Fázové rovnováhy dvousložkových systémů, kde složky vzájemně reagují, mohou být rovněž znázorněny fázovým diagramem.
- (c) V některých případech se pevná sloučenina při tání rozkládá.

Návrhy důležitých průmyslových procesů, např. výroby čipů z kapalných krystalů nebo výroby polovodičů, jsou založeny na znalosti fázových diagramů teplota–složení pro pevné směsi. Nyní se proto budeme zabývat systémy, v nichž jsou pevná a kapalná fáze přítomny při teplotách nižších než teplota varu.

5.3.4.1 Eutektika

Zabýváme se nyní dvousložkovou kapalinou se složením a_1 , **Obr. 5.51**. Je-li systém ochlazován, nastanou tyto změny.

1. $a_1 \rightarrow a_2$: Systém dosáhne dvoufázové oblasti označené kapalina + B. Čistá pevná složka B začíná vypadávat z roztoku a ve zbývající kapalině narůstá relativní obsah složky A.
2. $a_2 \rightarrow a_3$: Tvoří se další množství pevné složky B a relativní množství pevné fáze a kapaliny (která je s ní v rovnováze) jsou dána pákovým pravidlem. Ve stavu zachyceném na obrázku jsou tato množství přibližně stejná. Kapalná fáze je bohatší na složku A než předtím (její složení je dáno bodem b_3), neboť se vyloučí určité množství pevné složky B.
3. $a_3 \rightarrow a_4$: Na konci tohoto kroku je v systému méně kapaliny než v bodě a_3 a její složení je dáno bodem e_2 . Tato kapalina nyní tuhne za tvorby dvoufázového systému složeného z čisté složky B a eutektické směsi.

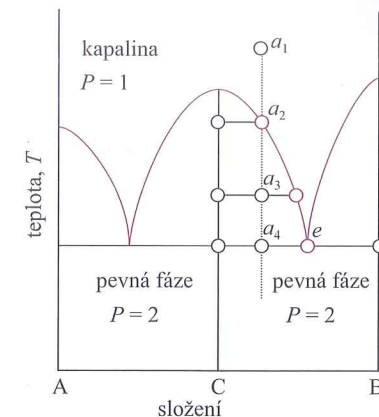
Izopleta e_2 na **Obr. 5.51** odpovídá eutektickému složení, směsi s nejnižším bodem tání³⁾. Kapalina s eutektickým složením tuhne při jediné teplotě, aniž by se předtím vylučovala čistá pevná složka A nebo B. Pevná směs s eutektickým složením taje, a to beze změn složení, při nižší teplotě než směs s jakýmkoli jiným složením. Z roztoků se složením napravo od e_2 se při tuhnutí vylučuje pevná složka B, z roztoků nalevo pevná složka A; pouze eutektická směs (kromě čisté složky A nebo B) tuhne při jediné teplotě bez postupného vylučování jedné či druhé složky z kapaliny.

Jedno z technologicky významných eutektik je měkká pájka, která má v jedné ze svých modifikací hmotnostní složení přibližně 67 % cínu a 33 % olova a taje při 183 °C. Eutektikum tvoří 23 % NaCl a 77 % H₂O (hmotnostně) taje při –21 °C. Je-li sůl přidána k ledu za izotermických podmínek (např. když je rozhozena na zledovatělé silnici) sůl taje, pokud je teplota nad –21 °C (a pokud je dosaženo eutektického složení). Je-li sůl přidána k ledu za adiabatických podmínek (např. přidána k ledu v trolejové sousoce), pak led taje, ale v průběhu tání spotřebovává teplo, které odebírá z roztoku směsi. Teplota systému klesá a je-li přidáno dostatečné množství soli, ochlazování pokračuje směrem k eutektické teplotě.

Tvorba eutektik nastává ve většině dvousložkových slitin a má velký význam pro mikrostrukturu pevných materiálů. Ačkoliv pevné eutektikum je dvoufázový systém, krystaluje na téměř homogenní směs mikrokystalů. Dvě mikrokrytallické fáze jsou rozlišitelné pomocí mikroskopie a strukturálních technik, např. rozptylu (difrakce) paprsků X (viz **kap. 19**).

³⁾ Název eutektický/eutektikum pochází z řeckých slov pro „snadno tající“.

Pro detekci eutektik je velmi užitečnou praktickou metodou **termická analýza**. Podstatu této metody si ukážeme na rychlosti ochlazování izoplety a_1 na **Obr. 5.51**. Kapalina se rovnoměrně ochlazuje, dokud nedosáhne bodu a_2 , kdy se začne vylučovat pevná složka B (**Obr. 5.52**). Ochlazování je nyní pomalejší, protože tuhnutí B je exotermické a zpomaluje ochlazování. Když zbývající kapalina dosáhne eutektického složení, teplota zůstává konstantní, dokud veškerý vzorek nez tuhne; tato oblast konstantní teploty je eutektická prodleva. Má-li kapalina eutektické složení e již na počátku, pak se kapalina rovnoměrně ochlazuje až na teplotu tuhnutí eutektika, kde zpozorujeme dlouhou eutektickou prodlevu, během které veškerý vzorek ztuhne (stejně jako tuhne čistá kapalina). Sledování křivek chladnutí pro různá celková složení poskytuje data o struktuře fázového diagramu. Rovnovážná křivka pevná látka–kapalina je dána body, ve kterých se mění rychlost ochlazování. Nejdlejší eutektická prodleva určuje složení eutektické směsi a její teplotu tání.



Obr. 5.53: Fázový diagram pro systém, ve kterém složky A a B reagují za tvorby sloučeniny $C = AB$. Diagram se podobá dvěma diagramům z **obr. 5.51**, každý v jedné polovině diagramu. Součástí C je skutečná složka, nikoliv pouze ekvimolární směs

5.3.4.2 Reagující systémy

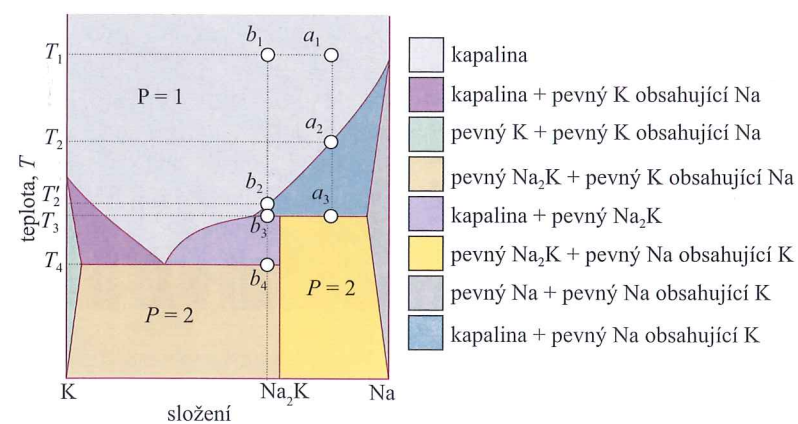
Mnoho dvousložkových směsí reaguje za vzniku sloučenin. Technologicky významné příklady takového chování zahrnují skupinu polovodičů 13/15(III/V), např. systém gallium–arsen, ve kterém vzniká sloučenina GaAs. Ačkoliv jsou přítomny tři součásti, máme zde pouze dvě složky, neboť GaAs je tvořen reakcí $Ga + As \rightleftharpoons GaAs$. Některé principy si budeme ilustrovat na příkladu systému, v němž vzniká sloučenina C, která tvoří eutektické směsi s oběma složkami A a B (**Obr. 5.53**).

Systém připravený smíšením přebytku B s A se skládá ze sloučeniny C a nezreagované složky B. Toto je dvousložkový systém B + C, o kterém předpokládáme, že tvoří eutektikum. Zásadním rozdílem oproti eutektickému fázovému diagramu na **Obr. 5.51** je to, že celý fázový diagram je stlačen do oblasti složení ležící mezi složením odpovídajícím stejnému množství A a B ($x_B = 0,5$, označené v **Obr. 5.53** jako C) a čistou složkou B. Interpretace diagramu je stejná jako v případě **Obr. 5.51**. Pevná fáze, která se vylučuje při ochlazování podél izoplety a , je sloučenina C. Při teplotách pod a_4 jsou v systému dvě pevné fáze, jedna se skládá ze sloučeniny C a druhá je čistá složka B. Čistá sloučenina C taje **kongruentně**, tzn. složení kapaliny, která vznikne táním, je totožné se složením pevné sloučeniny.

5.3.4.3 Nekongruentní tání

V některých případech není sloučenina C v kapalně fázi stabilní. Příkladem může být slitina Na₂K, která existuje pouze v pevné fázi (**Obr. 5.54**). Zkoumejme nyní, co se stane, když budeme ochlazovat kapalinu v počátečním bodě a_1 :

1. $a_1 \rightarrow a_2$: V bodě a_2 se vylučuje pevný roztok bohatý na Na a zbývající kapalina se obohacuje o K.



Obr. 5.54: Fázový diagram skutečného systému (sodík a draslík) podobný diagramu z **Obr. 5.53**, avšak se dvěma rozdíly: sloučenina má vzorec Na₂K odpovídající A₂B, nikoliv AB, a dále tato sloučenina existuje pouze jako pevná látka, nikoliv jako kapalina. Přeměna sloučeniny při její teplotě tání je příkladem nekongruentního tání