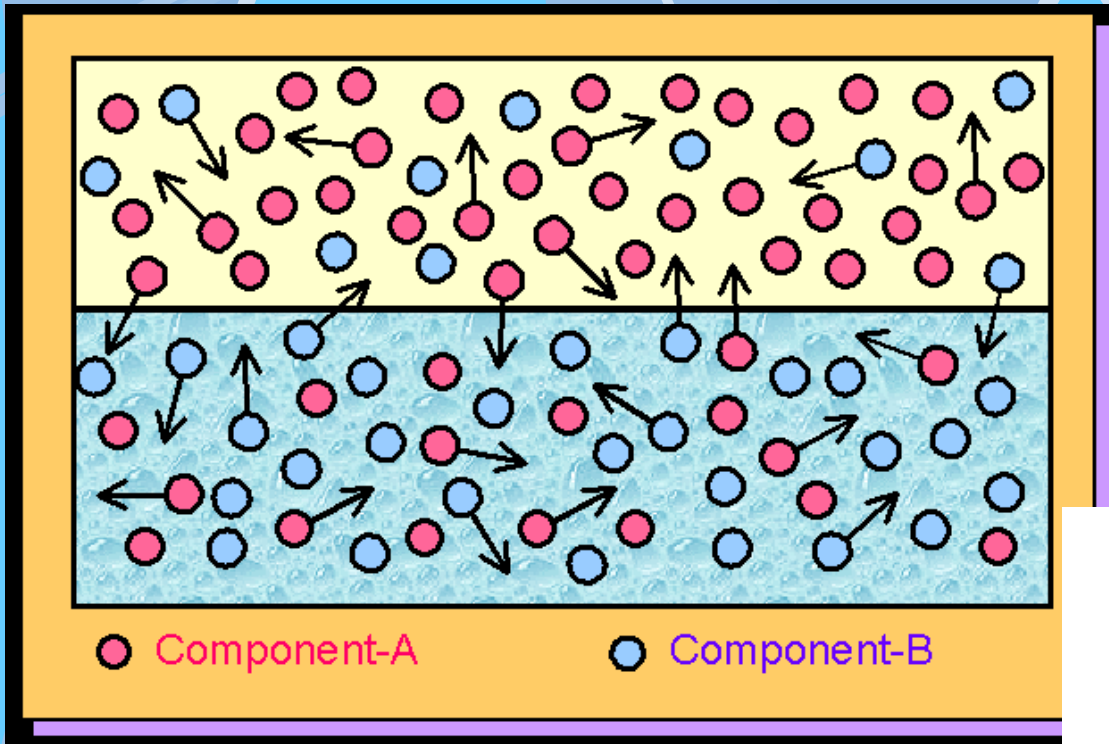
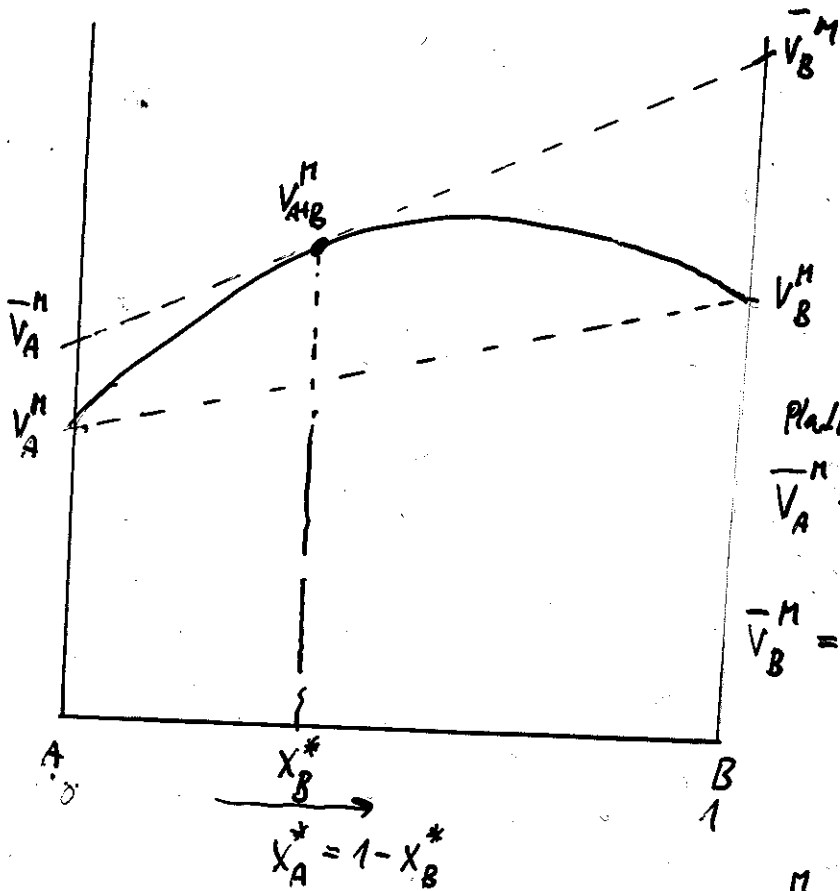


Rovnováha v binární soustavě



Parciální veličiny



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

Plati:

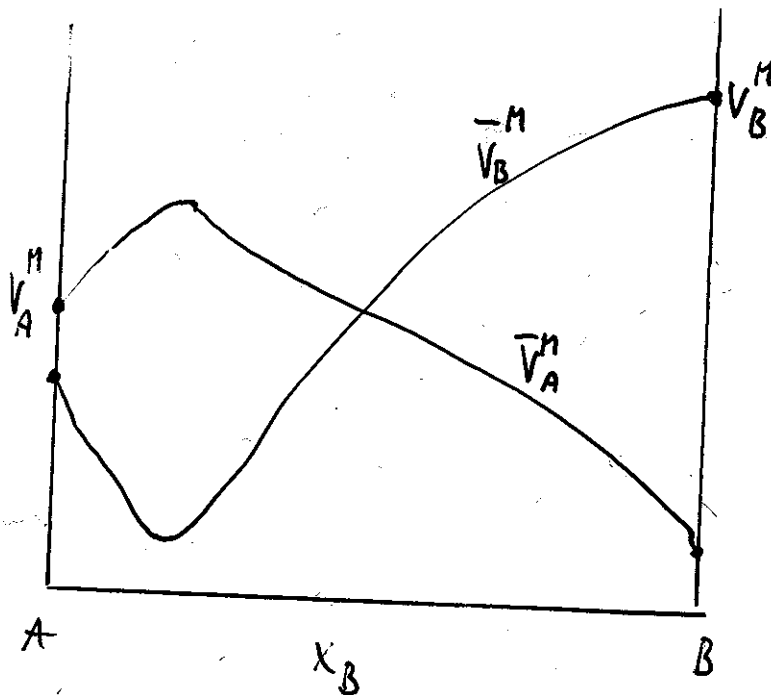
$$\bar{V}_A^M = V_{A+B}^M + \left(\frac{dV_{A+B}^M}{dX_A^*} \right) \cdot X_B^*$$

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

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

Realný parciální objem H₂O- etanol

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



Gibbsova Dehemova rovnice

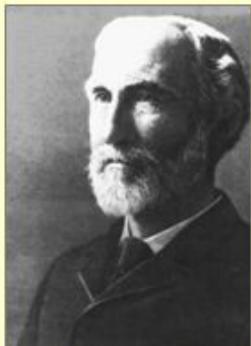
$$\Phi = \sum_i x_i dV_i^M =$$

$$\Phi = x_A^* dV_A^M + x_B^* dV_B^M$$

Oduzeme Atkins Kap. 8.1
vyd. 1982

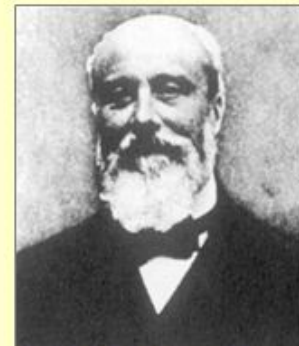
Průběh křivek je ve vztahu:

$$\frac{d\bar{V}_A}{dx_B} = \frac{x_B \bar{V}_B}{x_A x_A}$$



J.W.Gibbs

Gibbsova-Duhemova rovnice a její integrace



P.M.M.Duhem

odvození

Z je extenzivní funkce

Úplný diferenciál Z

$$Z = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right) n_i = \sum_{i=1}^N \bar{Z}_i n_i$$

$$dZ_{[T,P]} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right) dn_i = \sum_{i=1}^N \bar{Z}_i dn_i$$

Derivace součinu

$$dZ = \sum_{i=1}^N d\bar{Z}_i n_i + \sum_{i=1}^N \bar{Z}_i dn_i$$

$$\sum_{i=1}^N n_i d\bar{Z}_i = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^N x_i d\bar{Z}_i = 0$$

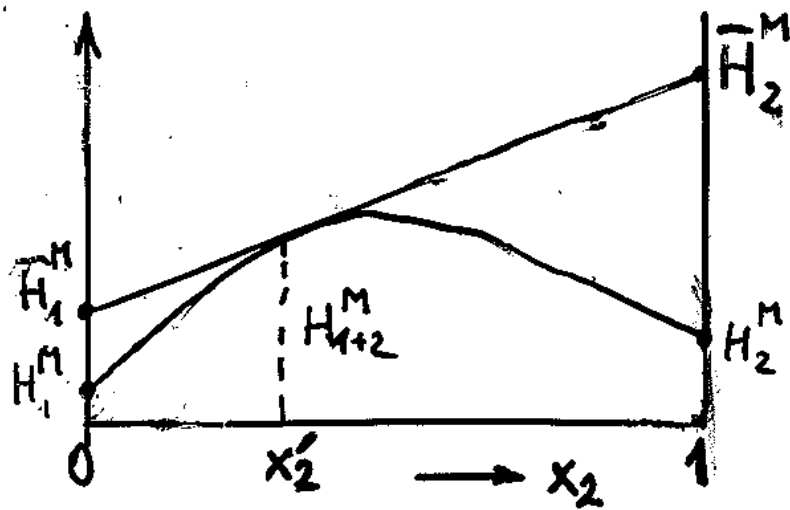
$$\sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial \bar{Z}_i}{\partial x_j} \right) = 0 \quad j=1, \dots, N-1$$

Srovnej pro $Z \equiv V$

$$\phi = X_A^A \cdot dV_A^A + X_B^B \cdot dV_B^B$$

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

4. Binary (two component) systems : The chemical potential

Chemical potential : governs the response of the system to adding component

Two component system need to consider *partial molar* μ_A and μ_B .

$$G = \text{Total molar Gibbs free energy} = -SdT + \mu_A X_A + \mu_B X_B \quad (+VdP)$$

Simplified equations for an ideal liquid:

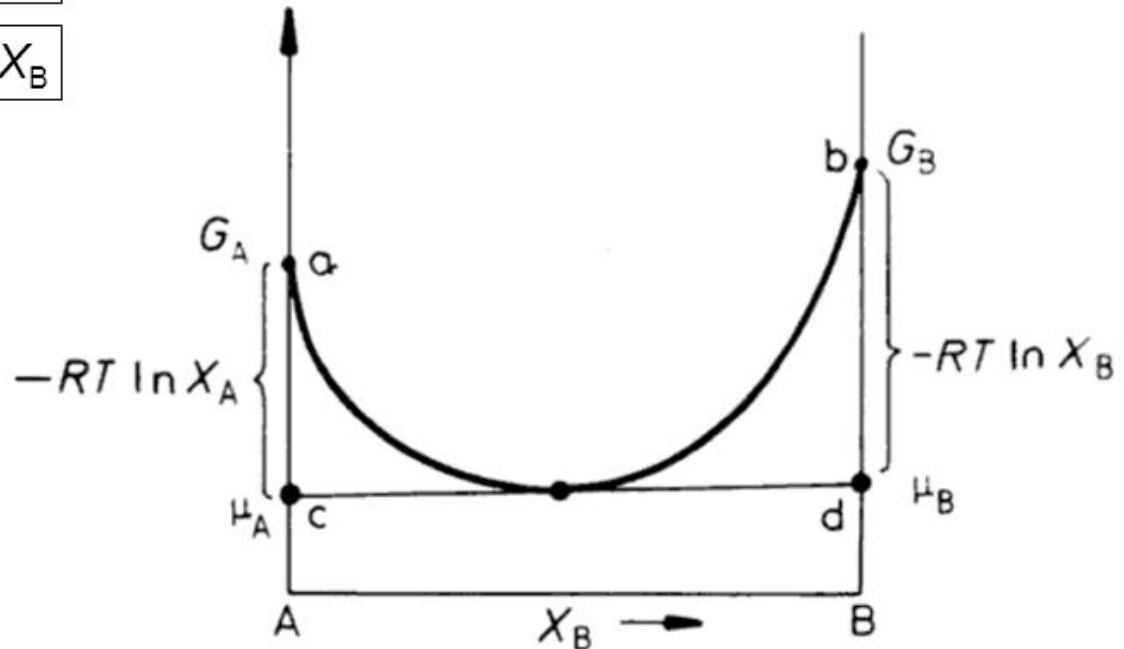
$$\mu_A X_A = G_A + RT \ln X_A$$

$$\mu_B X_B = G_B + RT \ln X_B$$

i.e. μ_A is the free energy of component A in the mixture

Je-li P,T konst

$$G = X_A \mu^A + X_B \mu^B$$



Chemický potenciál

= je totéž co parciální molární Gibbsova energie

$$\mu_A = \bar{G}_A = \left(\frac{\partial G_{\text{celk}}}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_i \neq A} \stackrel{\frac{1}{n_A} \frac{\partial}{\partial n_A}}{=} \left(\frac{\partial G_{\text{celk}}^m}{\partial X_A} \right)_{T, p, X_i \neq A} \quad (*)$$

Aplikace:

a, Čistá látka:

$$\mu_A^j = G_A^m \leftarrow \begin{array}{l} \text{molární} \\ \text{struktura fáze } j \end{array}$$

b, Směs id. plynů:

$$\begin{aligned} G_m^{\text{celk}} &= \sum_i x_i G_i^0 = T \cdot \Delta S_{\text{mix}} \\ &= \sum_i x_i G_i^0 + RT \cdot \sum_i x_i \ln x_i \end{aligned}$$

viz klasická
termodynamika

dle vztahu (*)

$$\mu_A^g = \mu_A^0 + RT \ln X_A$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_C}$$

c, Neideální směs

$$a_A = f_A \cdot X_A$$

$$\mu_A^i = \mu_A^0 + RT \ln f_A \cdot X_A$$

Tlak par nad jednosložkovou soustavou - odpaření

V_1
 Vacuum $p_g = 0$
 č. látka p_l
 T_1
 $p_g < p_l \Rightarrow$

$Q = \Delta H_{vyp}$
 V_2
 rovnov. tlak p_g^L
 č. látka p_l'
 T_2
 $p_g' = p_l'$

mají $T_1 = T_2$ pak je třeba dodat teplo
 předpoklad: $V_1 = V_2$
 k diskusi: $V_2 \rightarrow \infty$
 ~~$p_g = p_l$~~
 Diagramy: představa: soustavy pod pístem n, T
 - sáček igelitový

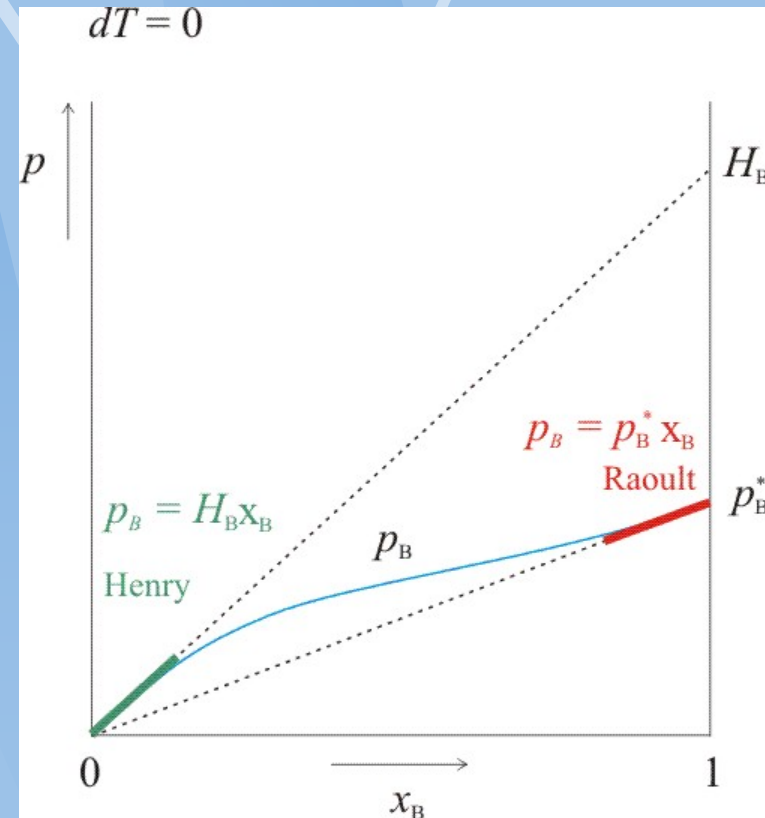
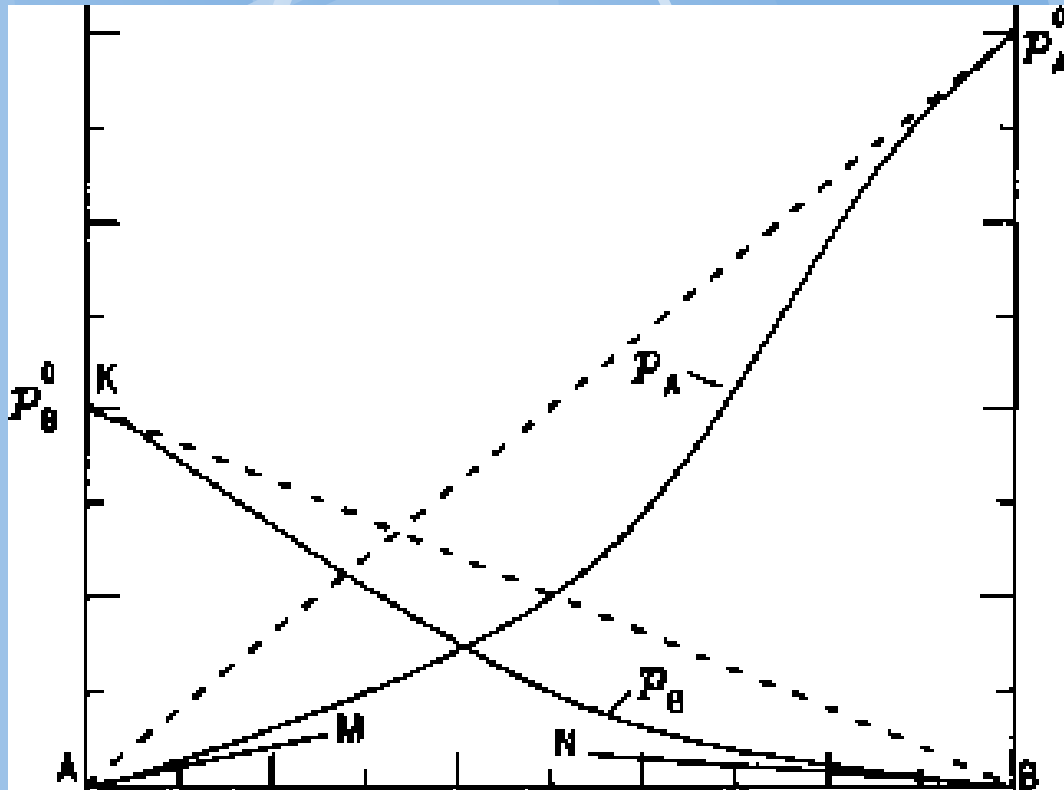
Vnitřní tlak (mohu měřit pokud bych přidal inertní plyn)

Nad čistou kapalinou se za tlaku p^0 a teploty T vytvoří páry, které mají tlak p^0

$$\frac{p_i}{p(0)} = f_i = a_i$$

$P(0) = 1 \text{ Atm} \dots \text{stand. tlak}$

Neideální binární plynná směs (při konst. Teplotě)



Záporná odchylka od RZ

Kladná odchylka od RZ

Magnetický příspěvek

$$G^s(\text{magn.}) = G^{\text{hemag}} + G^{\text{mag}}$$

Hillert & Jantl

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

$$z = \frac{T}{T^*}$$

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

Neelova T Curie T

β_0 mag. moment.

Gibbsova energie fáze

$$G = H - TS$$

\uparrow \nearrow
 viz výše

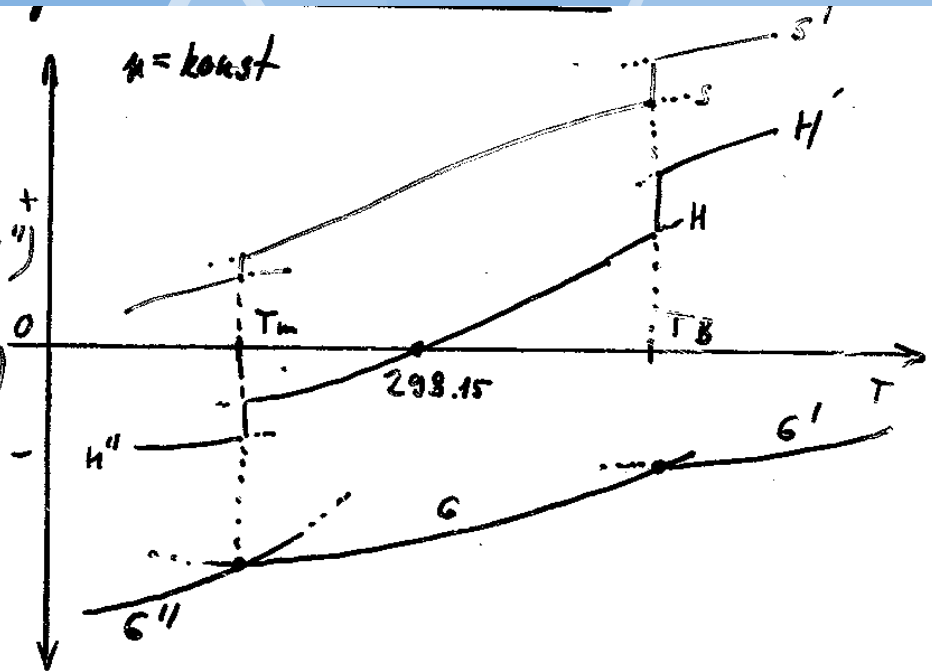
stavuti:

$n = \text{konst}$

$$T = T_m : G = G'' \quad (H + T_m S = H'' + T_m S'')$$

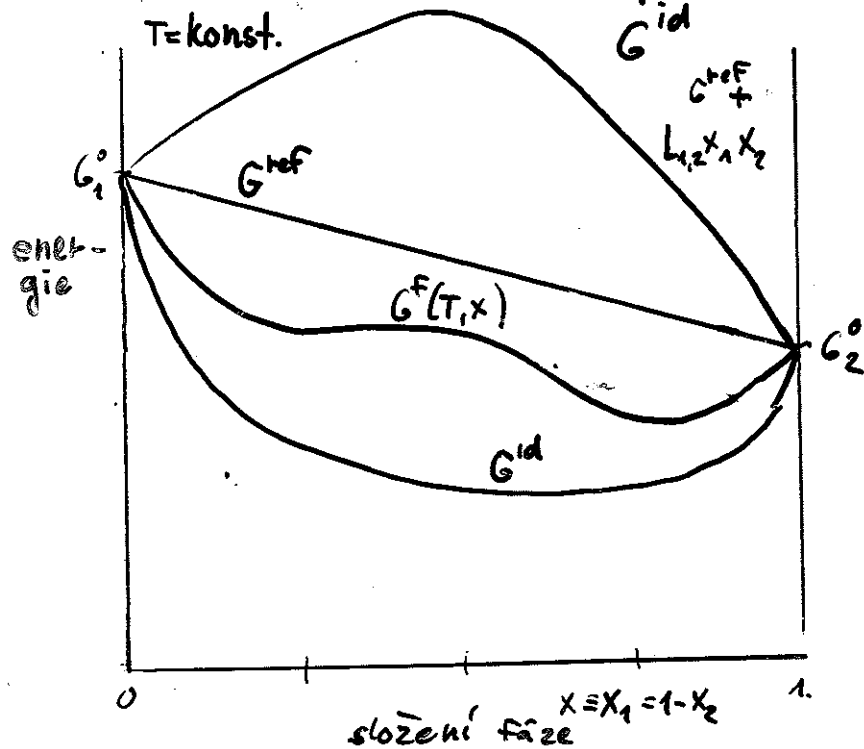
$$T = T_B : G = G' \quad (H + T_B S = H' + T_B S')$$

$$G = G_T + G_{\text{mag}} + G_{\text{pks.}}$$



Fáze o dvou složkách (užít regulární model fáze):

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



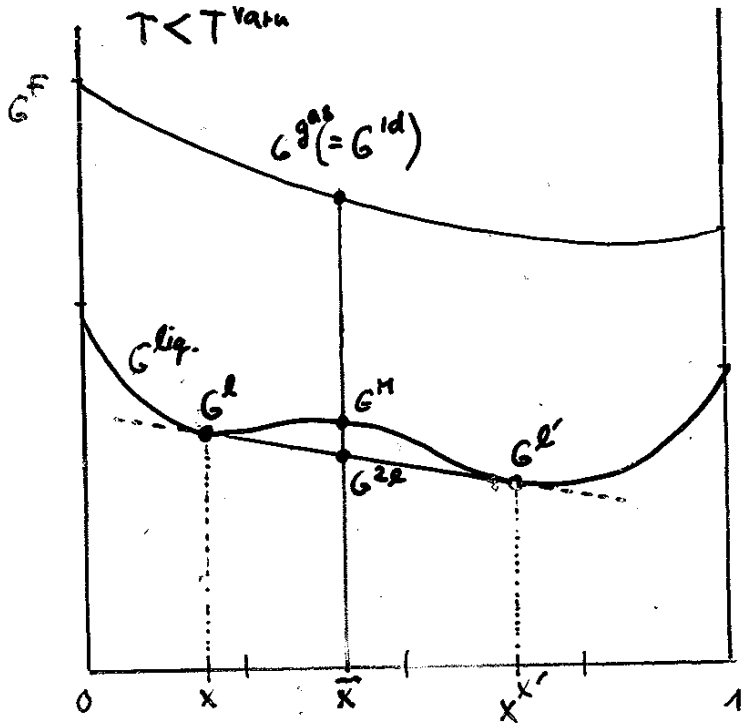
Pro určitý obot $L_{1,2}$ funkce $G^F(T, x)$ vykazuje 2 inflexní body:

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

v př. asymetrickosti:

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

Odmíšení



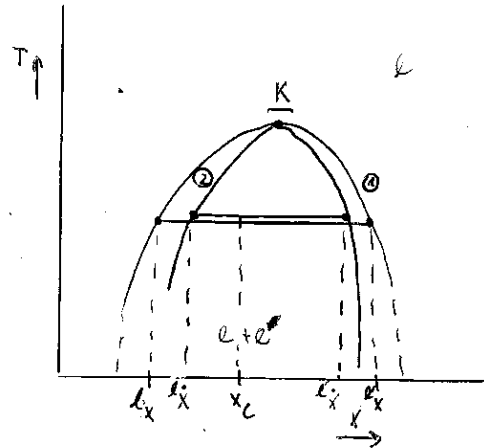
$G^g > G^H > G^{ZR}$
 meta stab. stavy stabilní stav

$$G^{ZR} = n^L \cdot G^L + n^{L'} \cdot G^{L'} \quad (4)$$

$$1 = n^L + n^{L'} \quad (5)$$

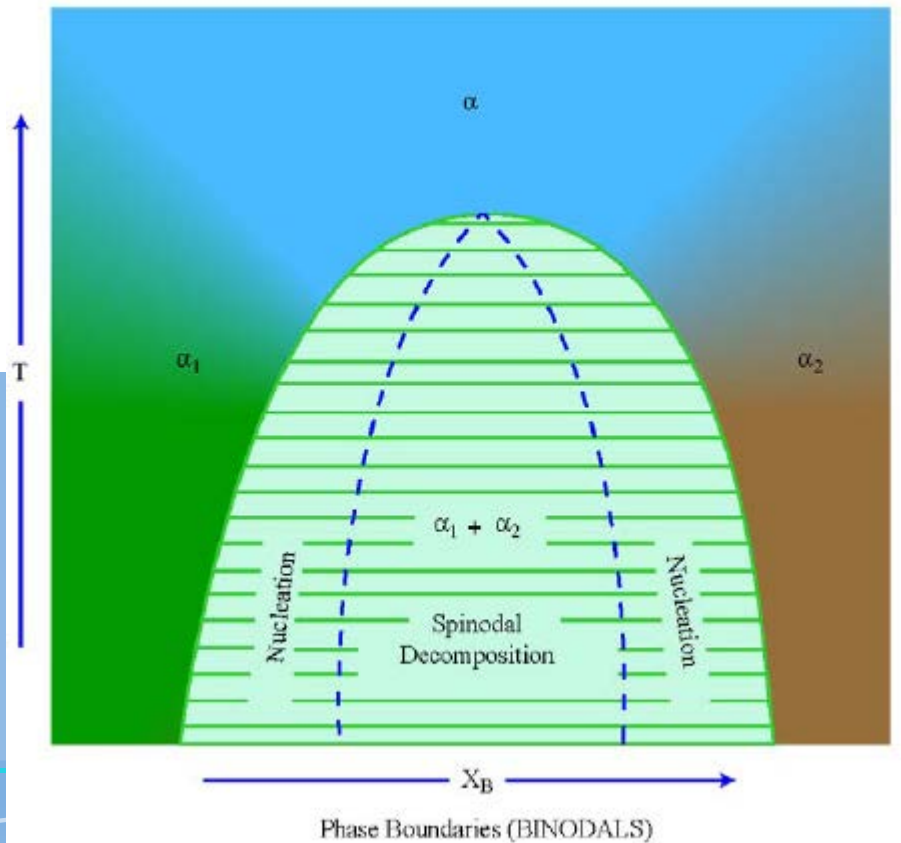
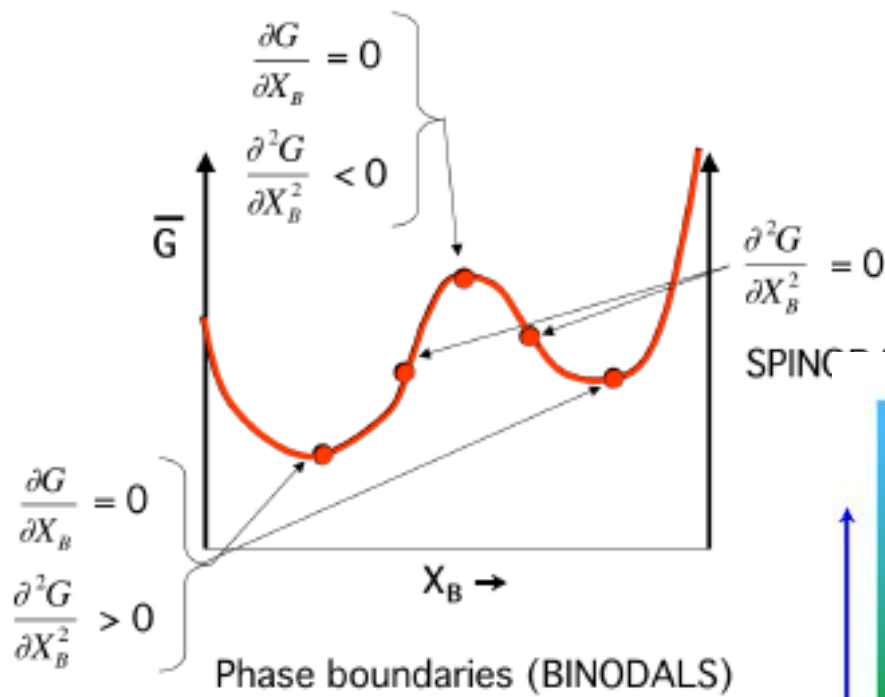
ze zákona zachování hmoty (pákové pravidlo):

$$n^L = \frac{x' - \bar{x}}{x' - x} \quad (6)$$

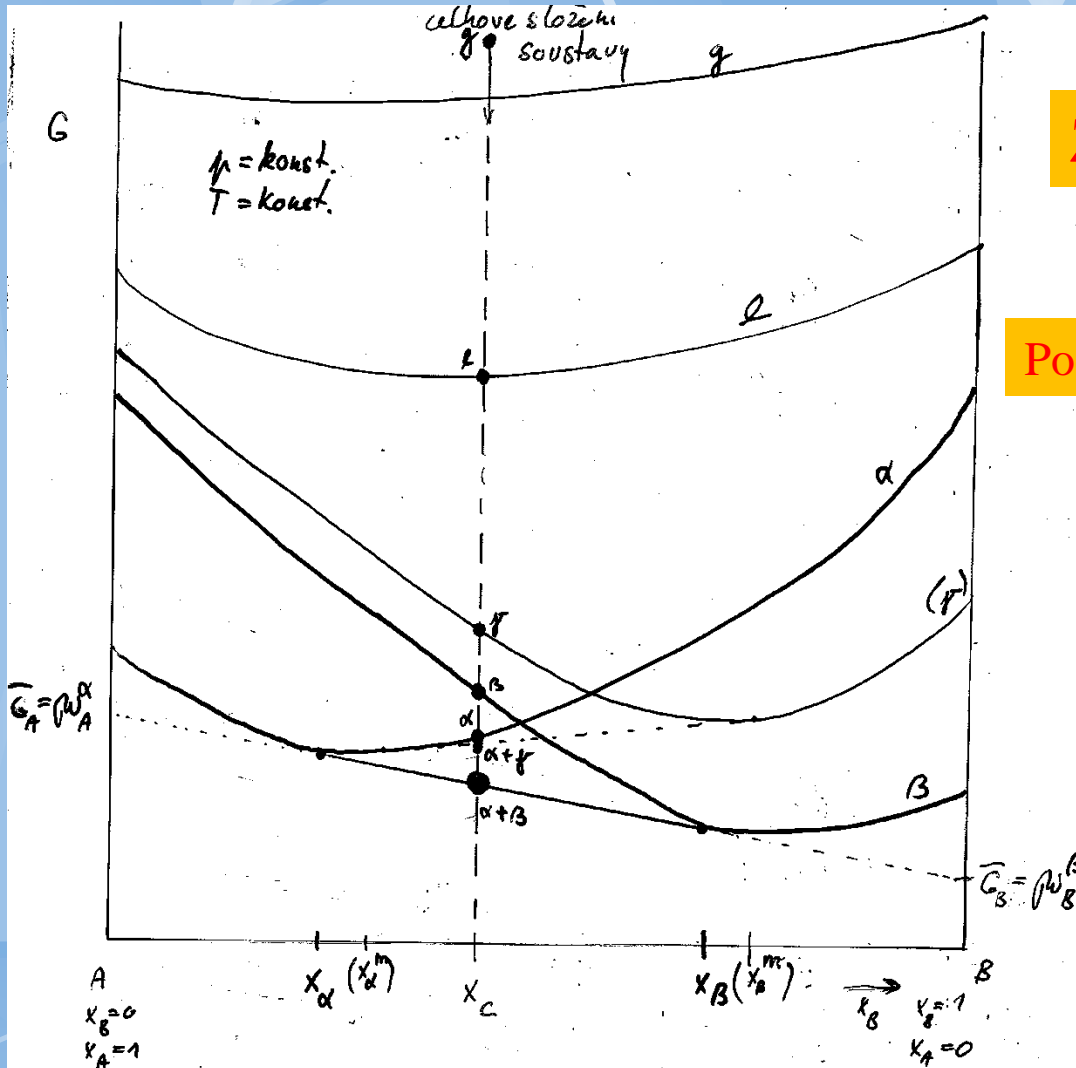


- ① Hranice fázových oblastí je geom. místem bodů složených z konců tie-lines (l_x^L, l_x^R)
- ② Spinodální křivka je geom. místem bodů složených z spinod (l_x^L, l_x^R)

$\forall l_x^L \neq l_x^L \quad l_x^R \neq l_x^R$
 (s výjimkou bodu K)



Termodynamické důvody vzniku fázové rovnováhy



Získání řešení

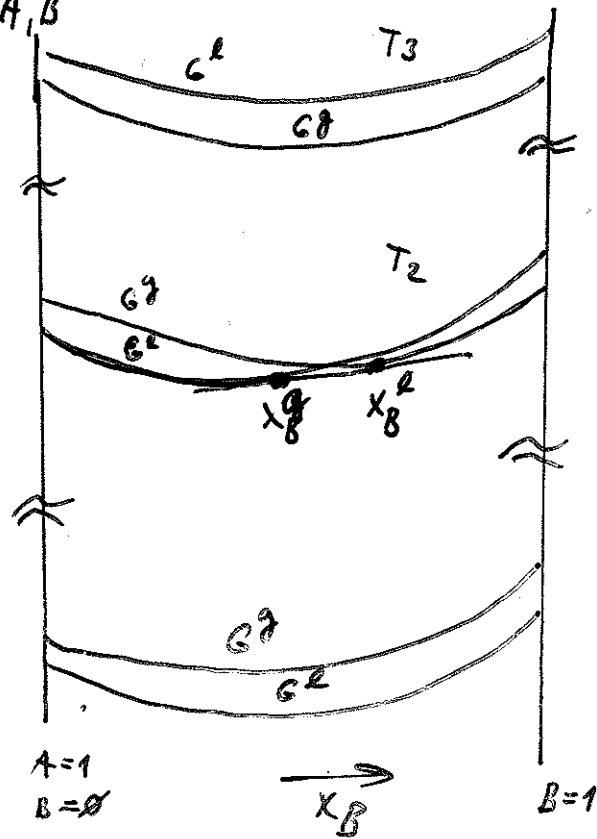
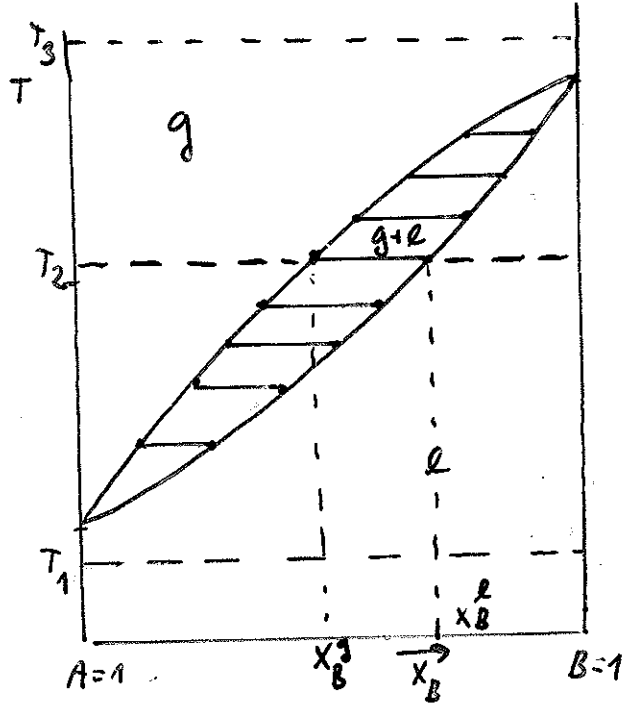
Integrační podm. FR $\min G_c$ hledá
 Diferenciální podm. FR $P_A^\alpha = P_A^\beta$ (i=1,2) kmini

Podmínky

- (řešení soustavy rovnic s podmínkami)
- zákon zachování hmoty
 - stechiometrie
 - neutralita (zachování náboje)

Ideální binární FR

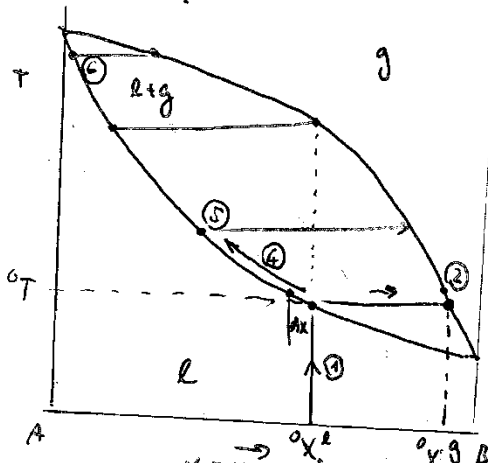
g (ideální) - l (neideální) složky A, B



- Závěry:
1. pro úplnou separaci je třeba ∞ destilací
 2. Pokud má diagram extrém (azeotrop) získáme destilací čistou složku + azeotrop
 3. Destilace "z baňky do baňky" nestací k úplné separaci složek. Složení destilátu i výchozí směsi se plynně mění

Destilace - r. rovná l-g

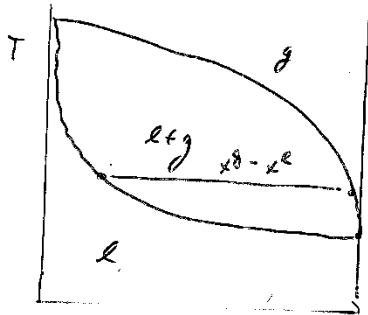
Destilace z banky do banky



- ① ohřev kapaliny
- ② složení tovnavážné páry $x^g = x^l$ (přidloha)
- ③ změna o dx
- ④ změna složení v baňce
- ⑤ Pozor! složení v přidloze se mění
- ⑥ stop (dál nemá smysl) (má efektivní pokračovat)

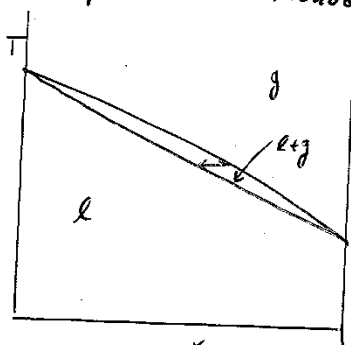
$$\ln \frac{n_{poc}}{n_{kon}} = \int_{x_{poc}}^{x_{kon}} \frac{1}{x^g - x^l} dx$$

Dobrá dělitelnost

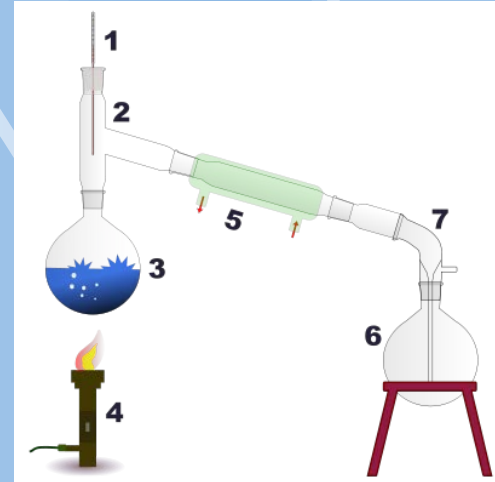
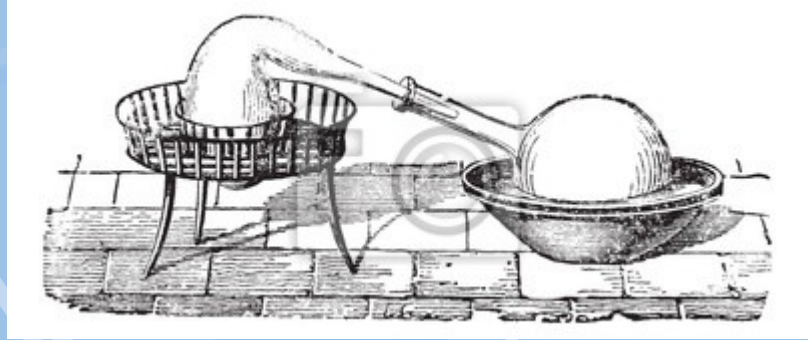


tiat kúvek C₂ a G₂

Špatná dělitelnost



(malý rozdíl T_m složek)



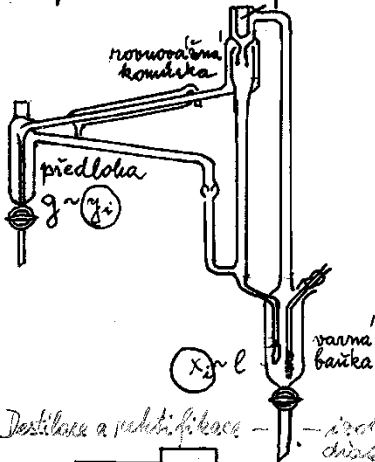
Heterogenní rovnováhy v soustavě o dvou složkách

Rovnováhy 2 fází:

Rovnováha kapalná - plyná

Zdroj termodynamických dat o kapalně fází

Experimentální zařízení - Gillespieův přístroj



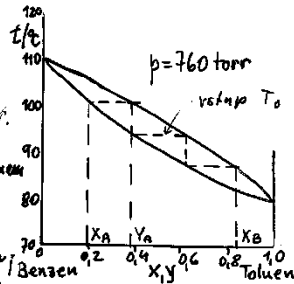
Při nízkých tlacích (vzl. k p_K) se plyná fáze chová ideálně.

$$\mu_{g_i} = \mu_{g_i}^0 + RT \ln y_i$$

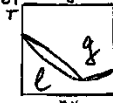
Pro kapalnou fázi platí:

$$\mu_{l_i} = \mu_{l_i}^0 + RT \ln f_i x_i$$

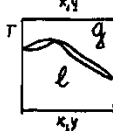
2 podmínky $\mu_{g_i} = \mu_{l_i}$ stanovíme f_i (viz dále)



izothermické rovnováhy
diagramy
Typ diagramů sestředěných



Př. voda - dioksan - voda - etanol.



Počet teoretických pater

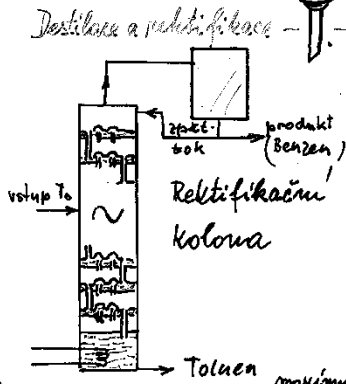
Frakcionovaná destilace

Jednoduchá destilace (slabý deštěný)

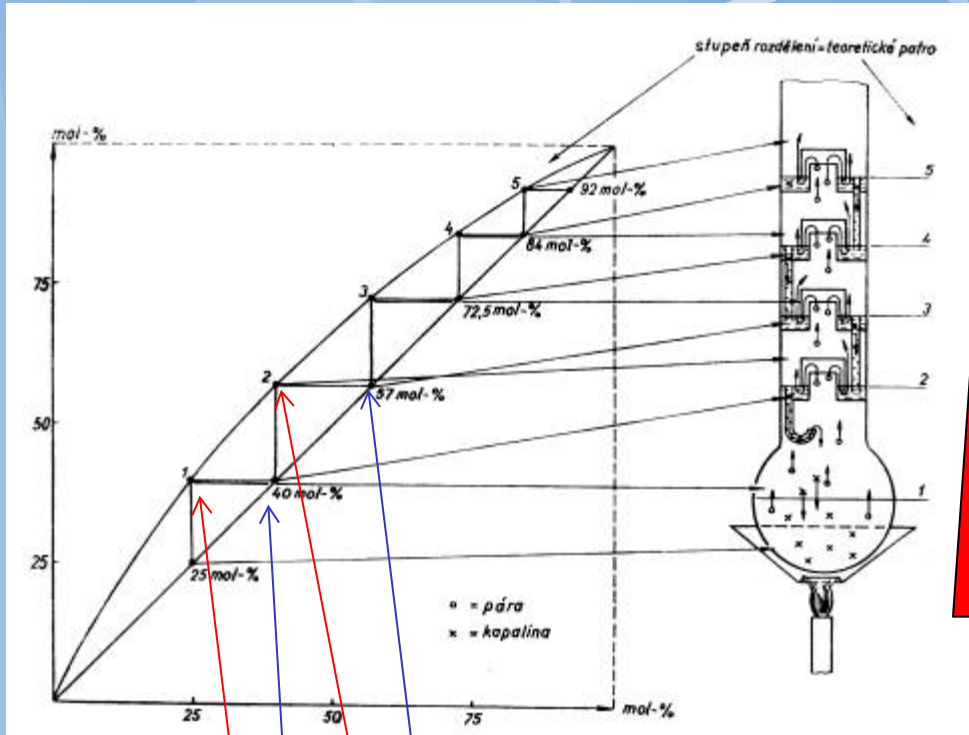
$$\ln \left(\frac{m_{poč}}{m_{kon}} \right) = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx_2}{(y_2 - x_2)}$$

→ destil. bance (v. kapaliny) / novoro. slož. páry

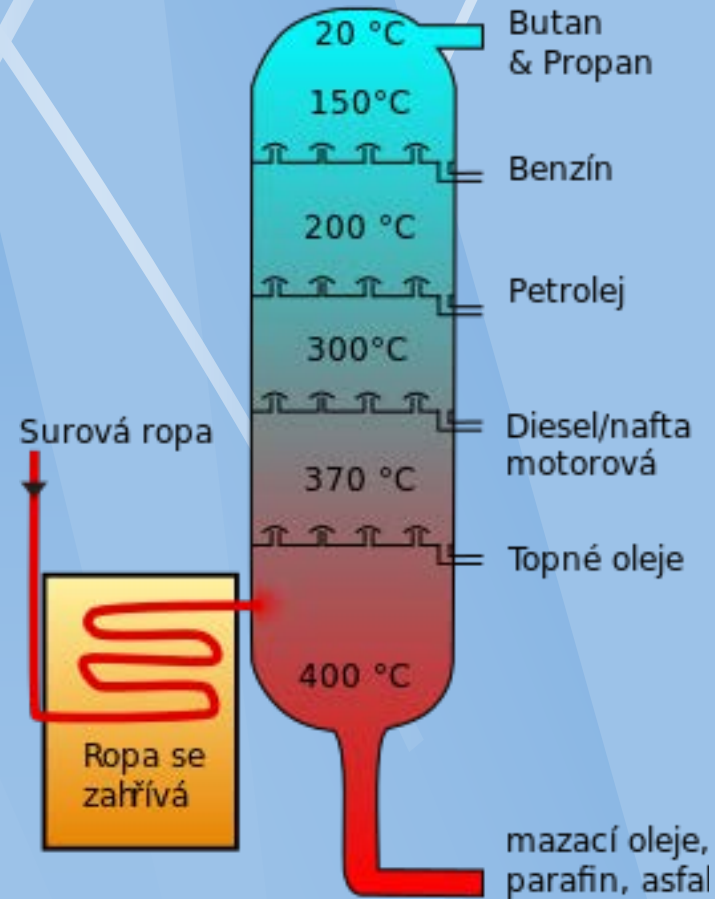
Antotropická směs [miner. kyseliny - voda] maximum vrátka



Reálná kolona

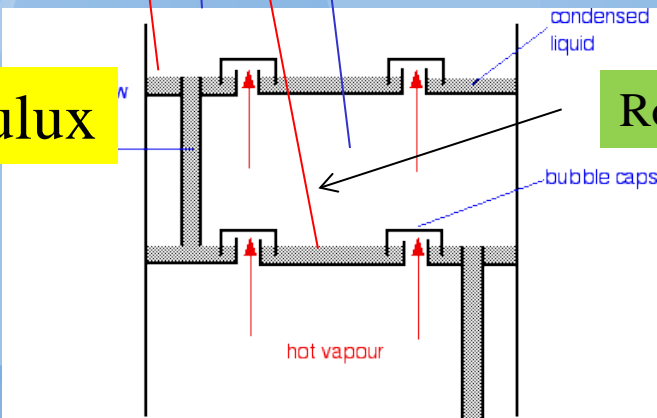


Destilace ropy



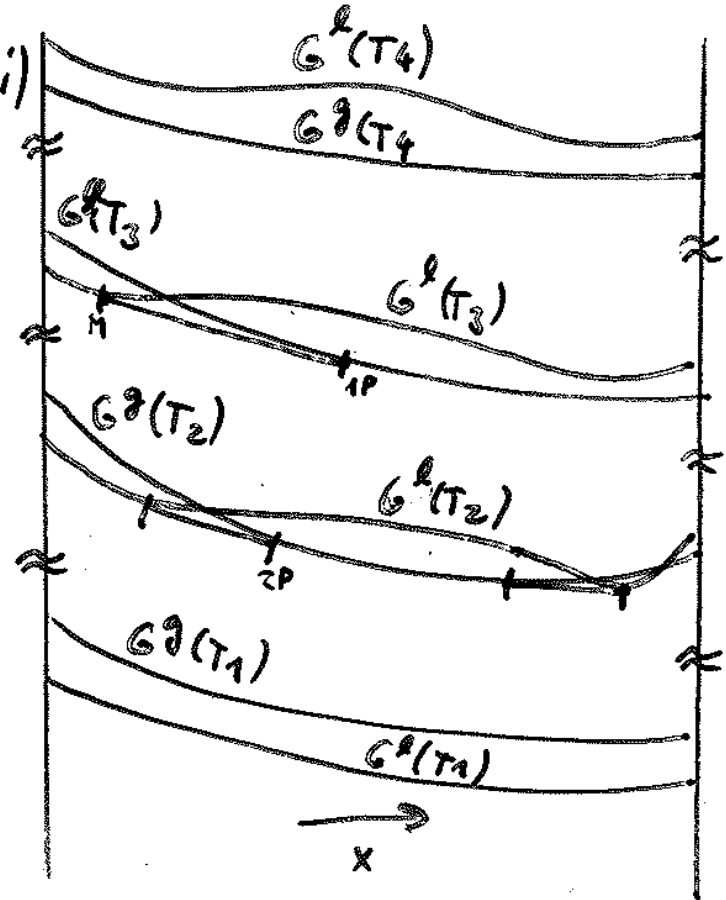
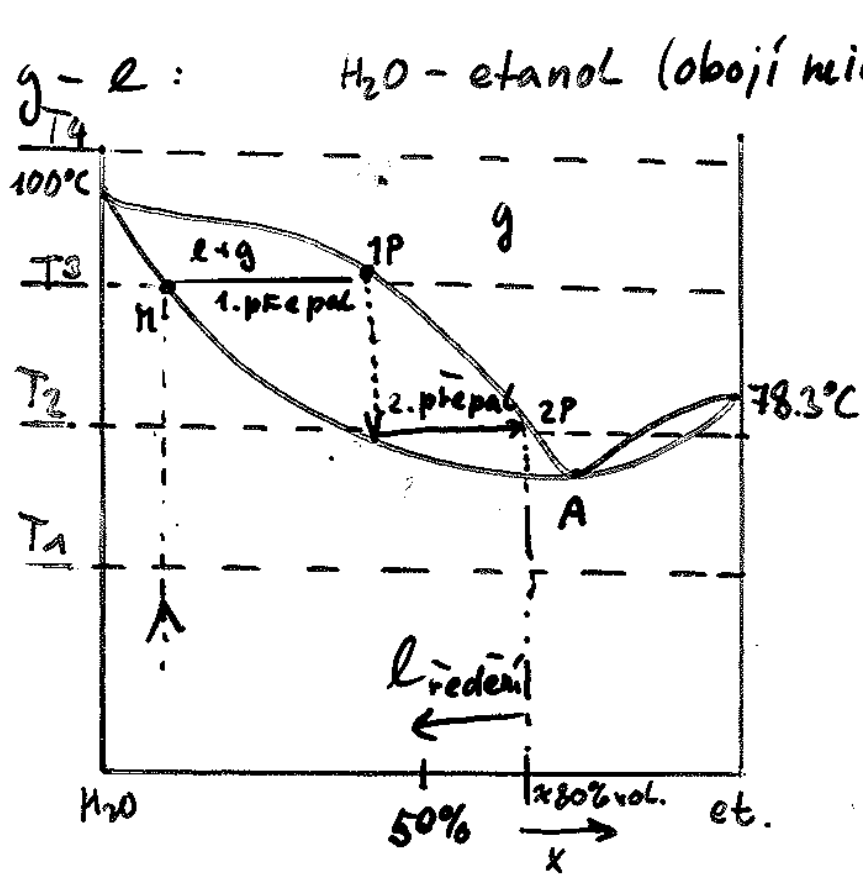
reflux

Rovnováha g+l

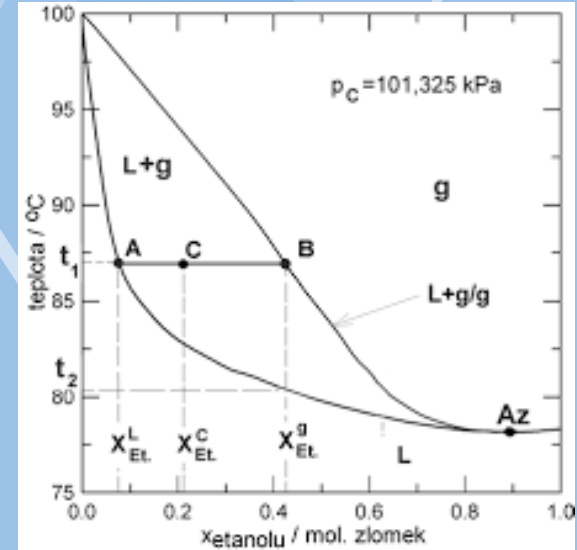
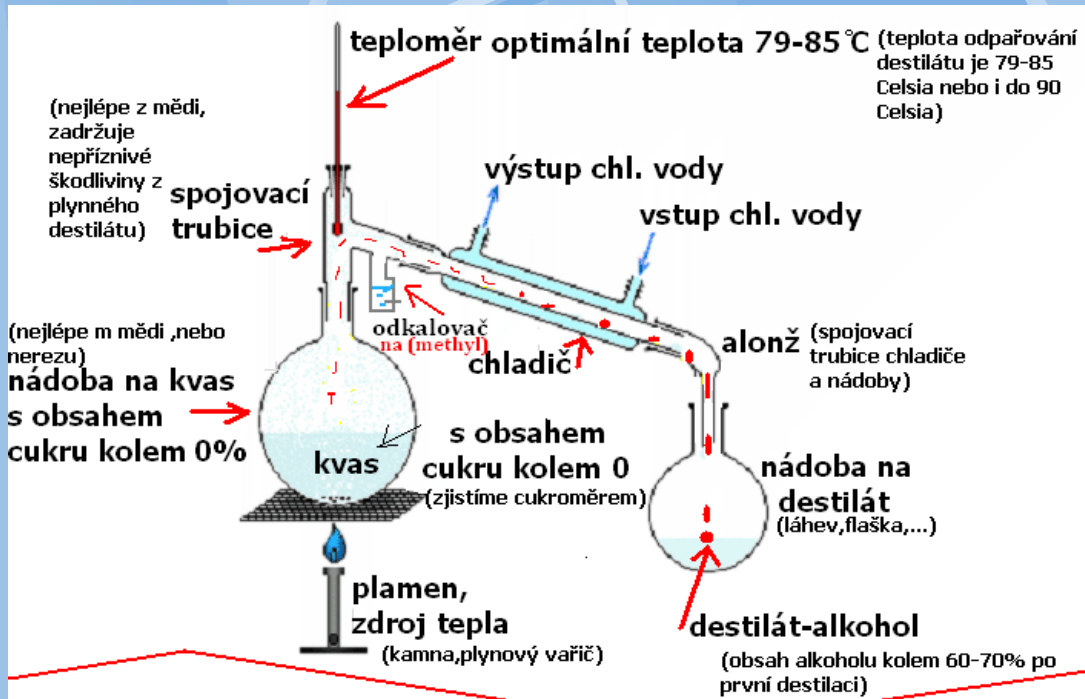


Kontinuální proces

Binární FR



Praktická destilace

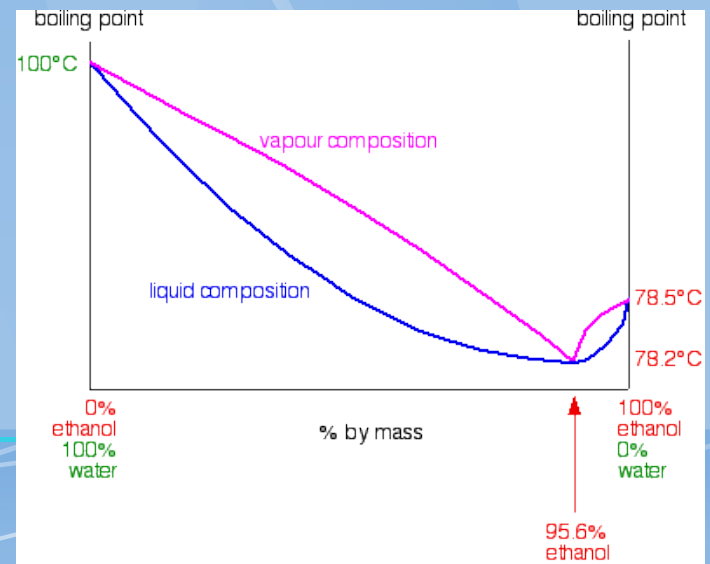


DOBRU CHUŤ !!
BON APPÉTIT !!
SMACZNEGO !!
¡BUEN PROVECHO !
BON EETLUS !

盃兰盆胃口 !
head isu!
ทานให่สรอมนะ!
Poftã bunã!

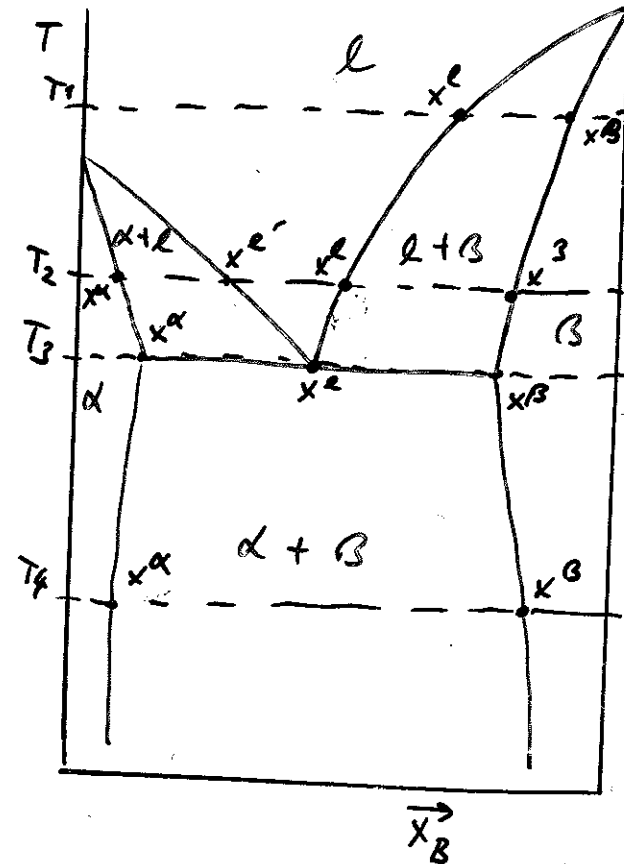
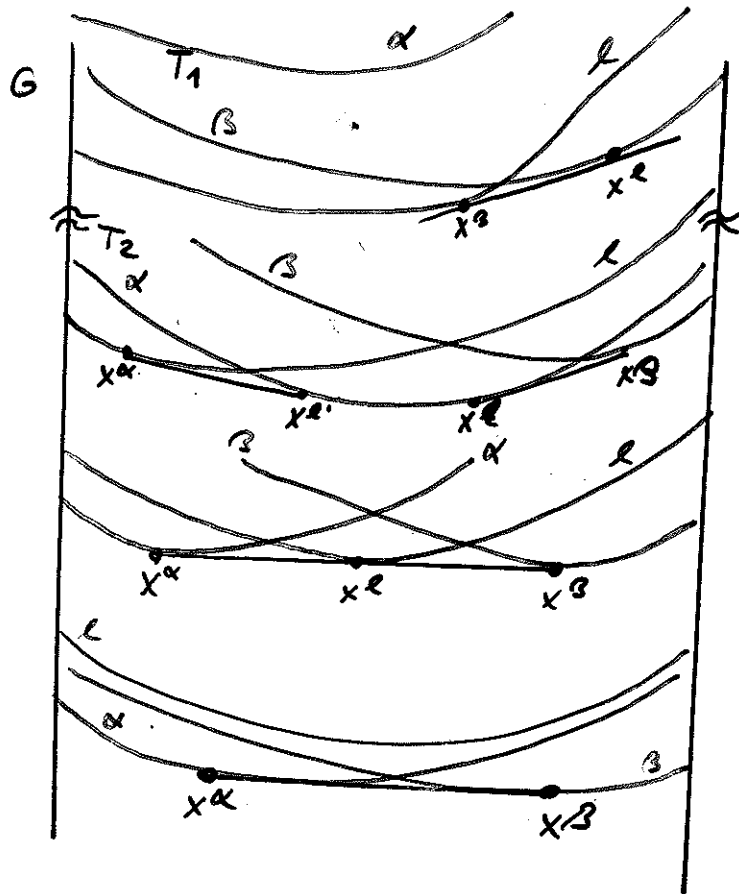
Приятного аппетита!
DOBAR TEK !
SELAMAT MAKAN !
召し上がれ !

صادق !
!בא אפעיטו!
वॉन भूख!

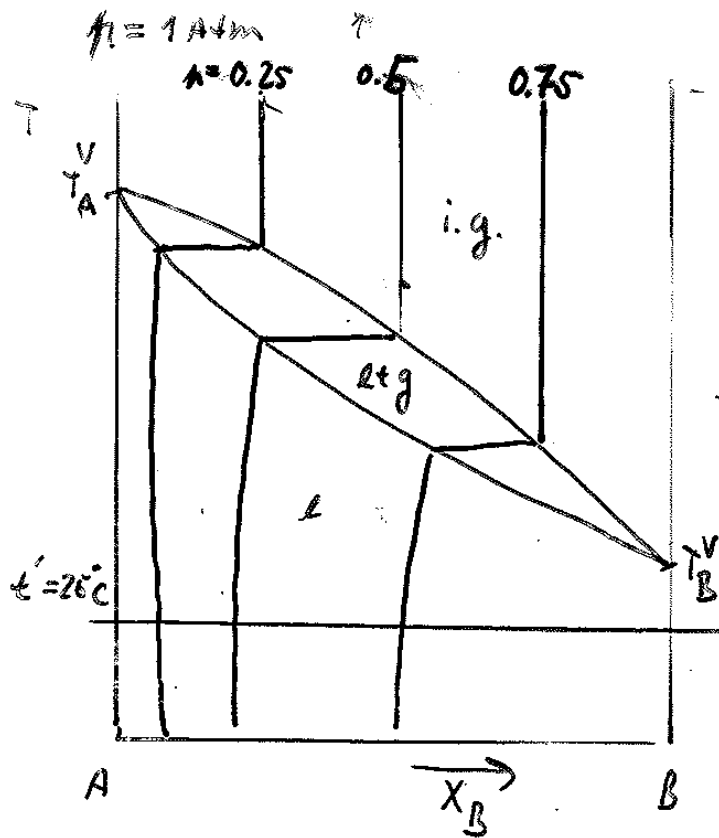


Třífázová rovnováha v binární soustavě

tuhé fáze se vzájemnou omezenou rozpustností složek



Rovnováha l-g a vnější tlak



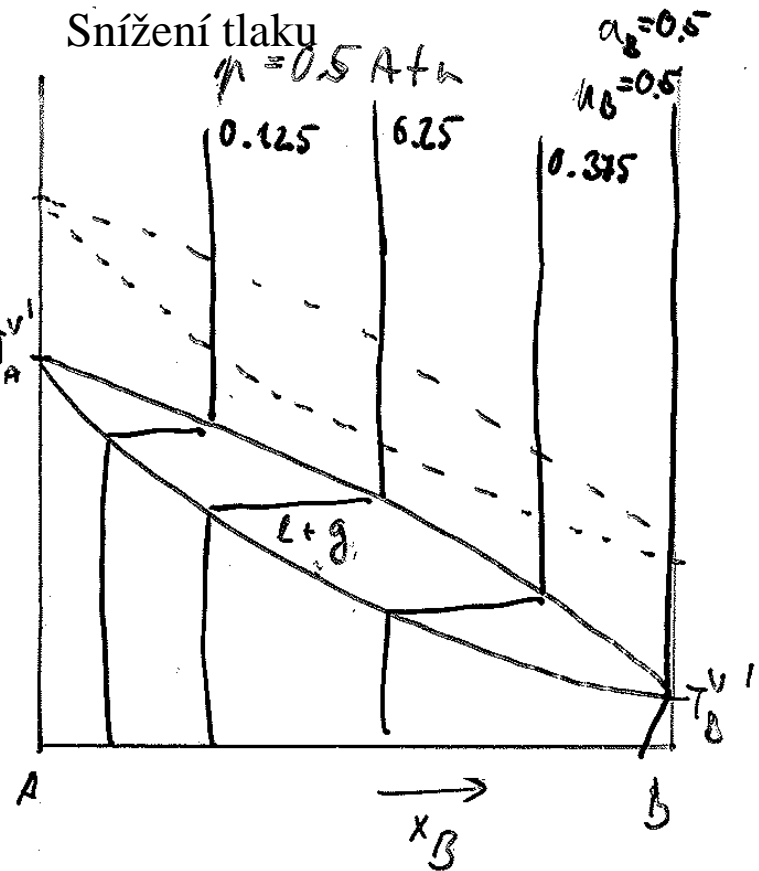
$p = 0.5 \text{ atm}$
 $(p < 1 \text{ atm})$



$\downarrow P_{\text{ext}}$

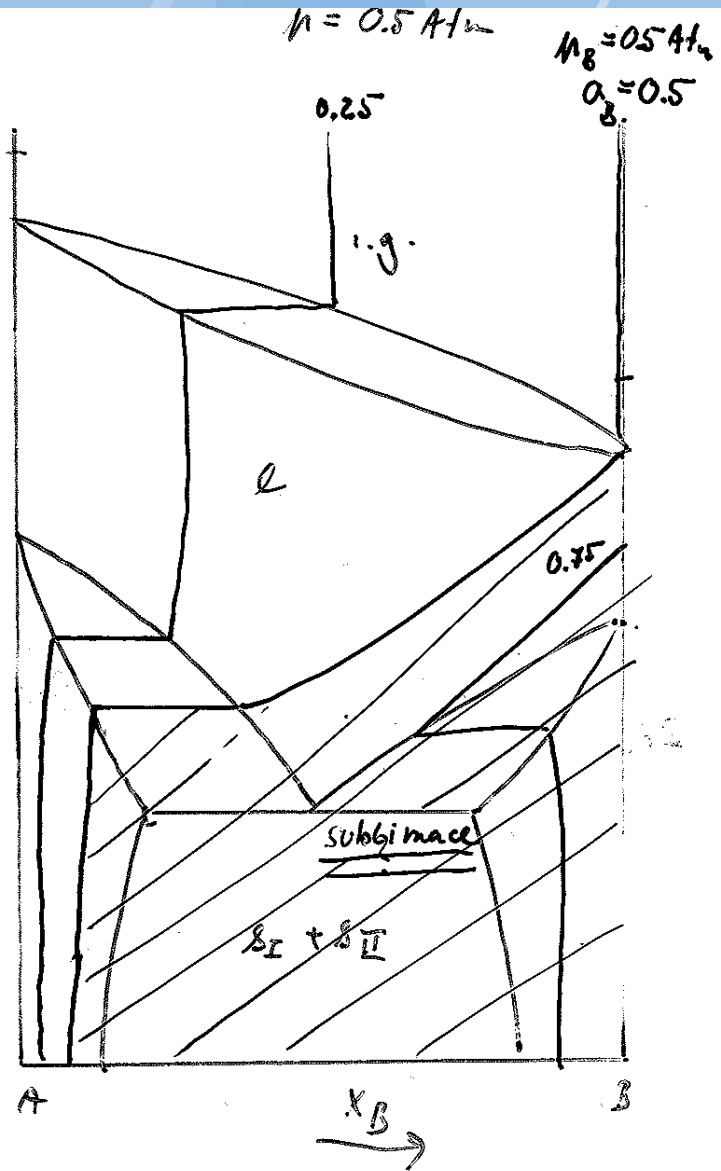
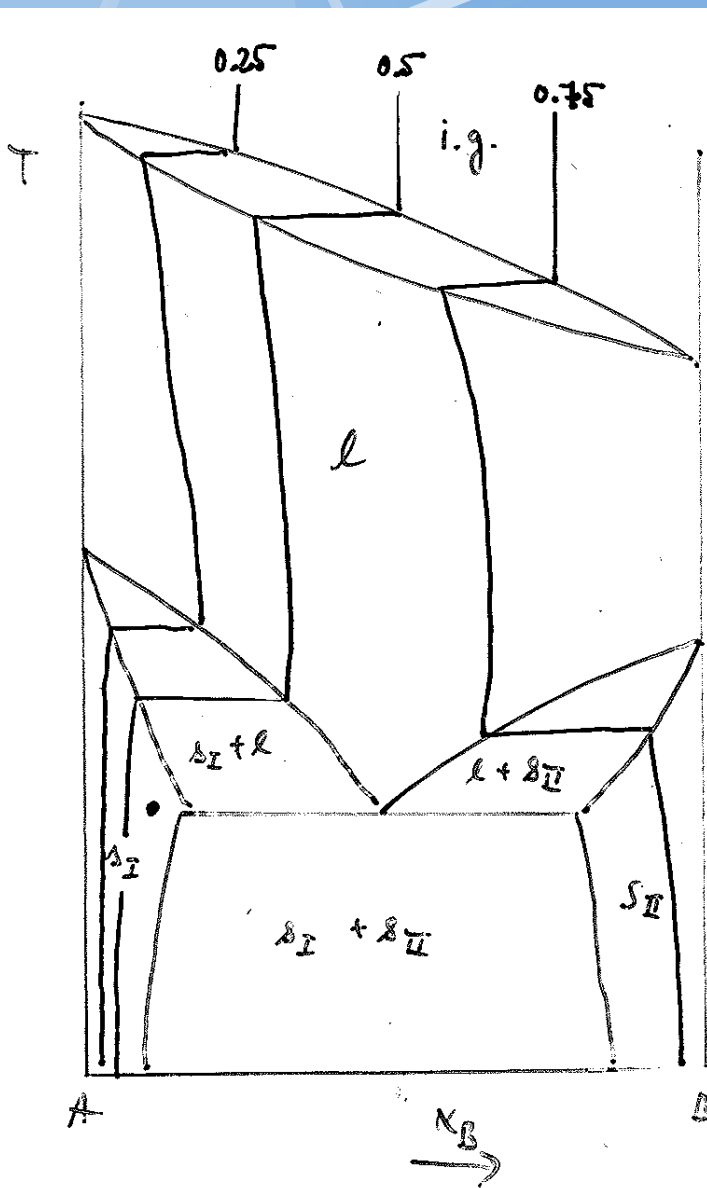


Snížení tlaku



slož. chování
 v kondenz. fázi...

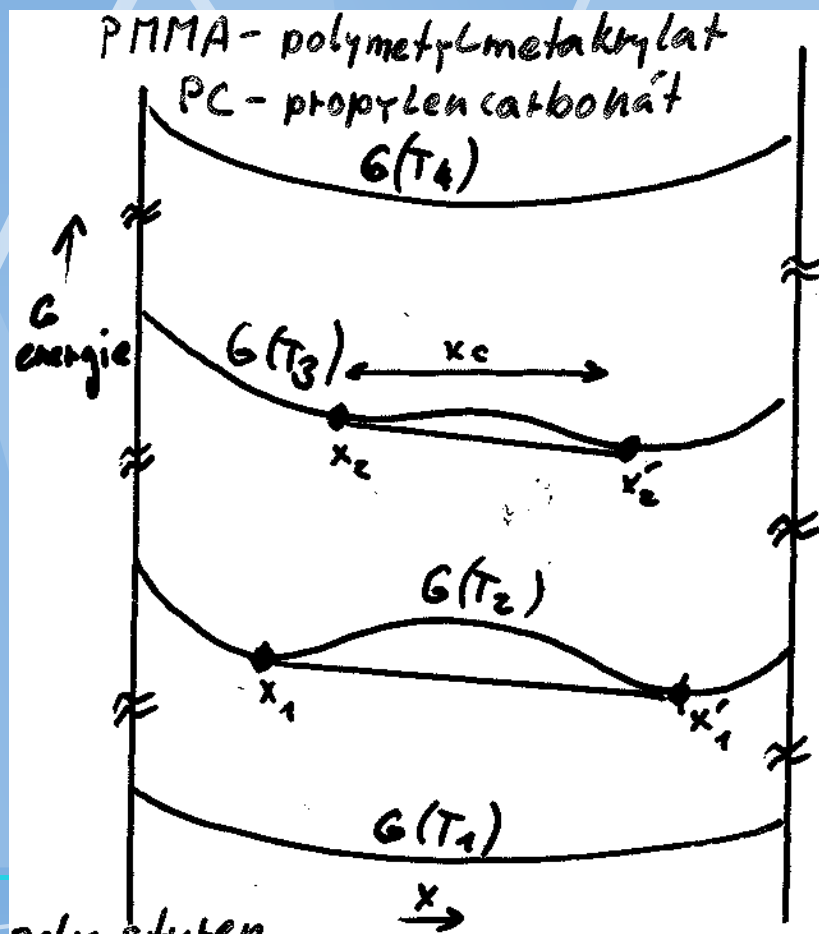
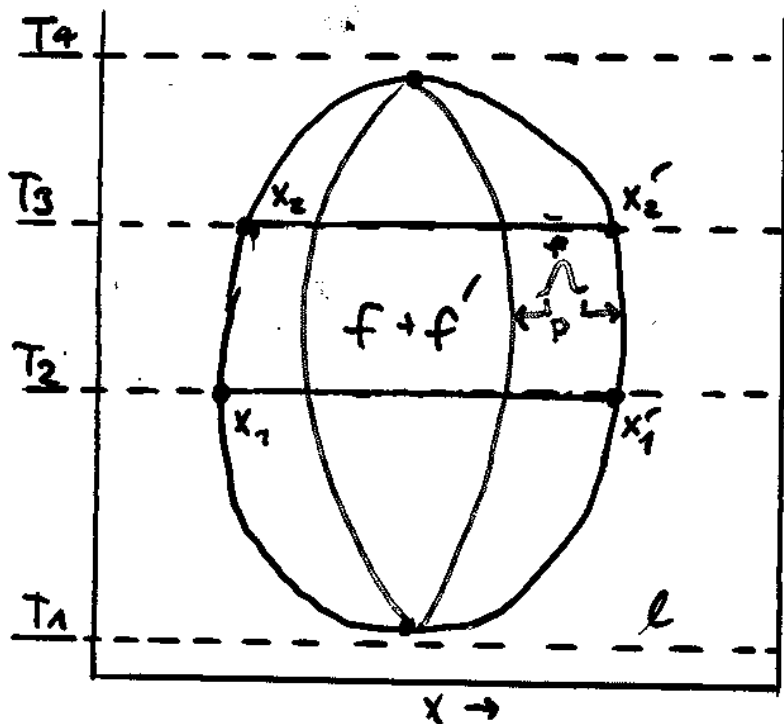
$n = 1 \text{ atm}$



FR polymerů

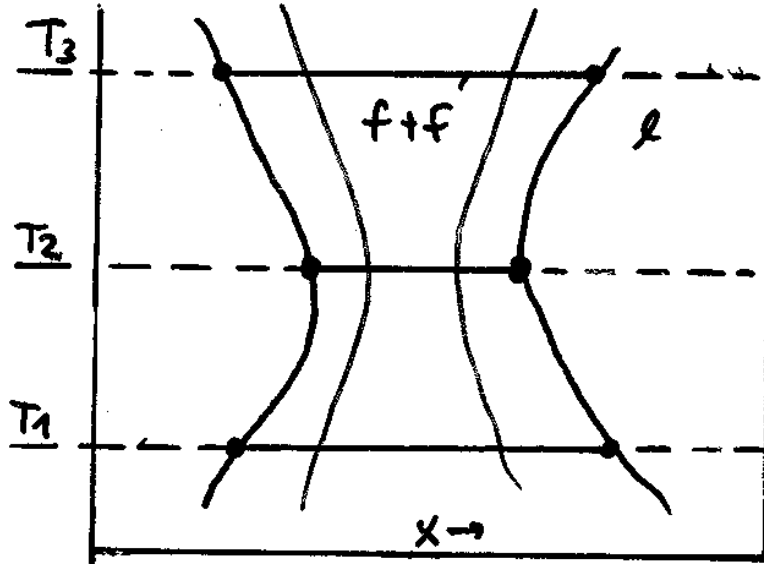
θ diagram

A, $\frac{\text{H}_2\text{O} - \text{nikotin}}{\text{modra}} \times \frac{\text{PMMA} - \text{PC}}{\text{zelena}}$

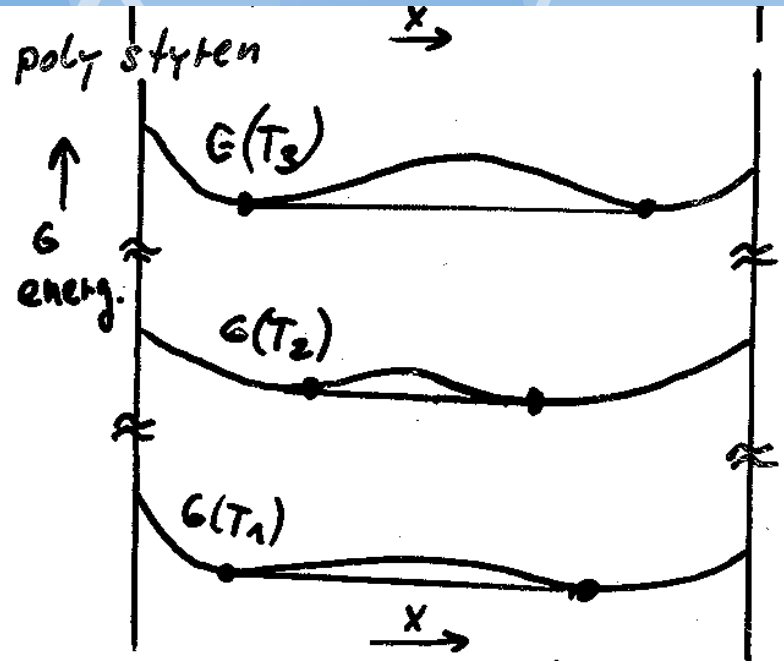


χ diagram

B, Aceton - PS ($\bar{f}_1 > \bar{f}_c$)

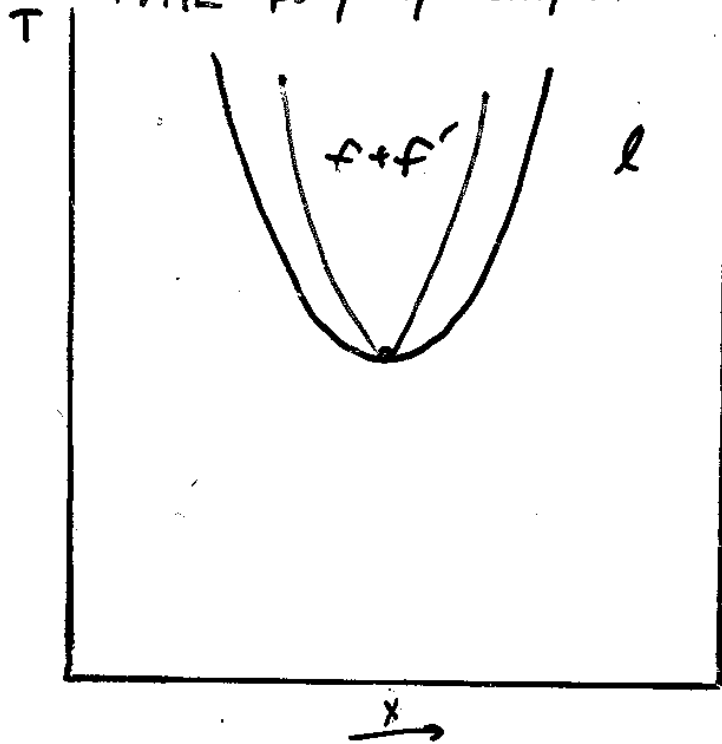


PS - poly styren

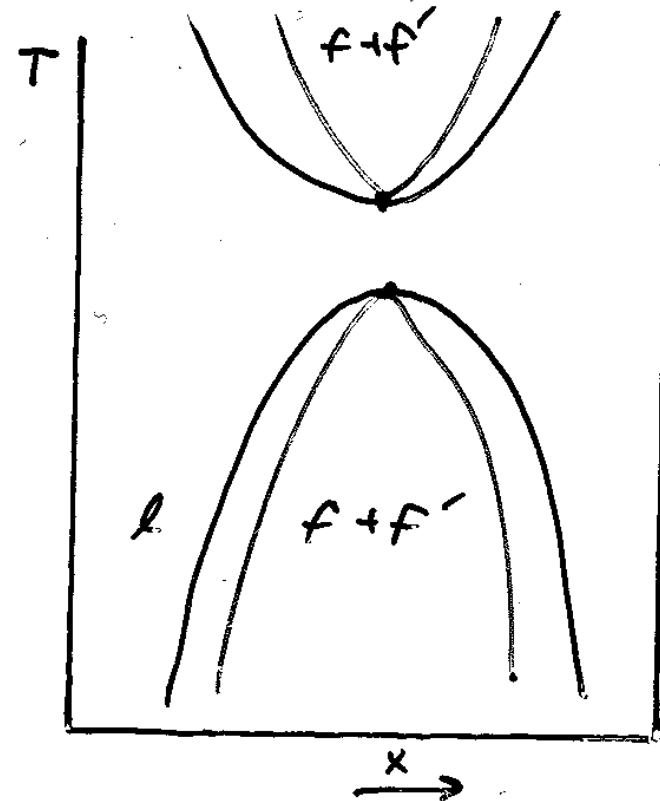


FD s horní a dolním kritickým bodem

C, H_2O - tietylamin x PVME - PS
PVME - polyvinylmethylether



D, Aceton - PS ($f_2 < f_c$)



FD reálných binárních soustav

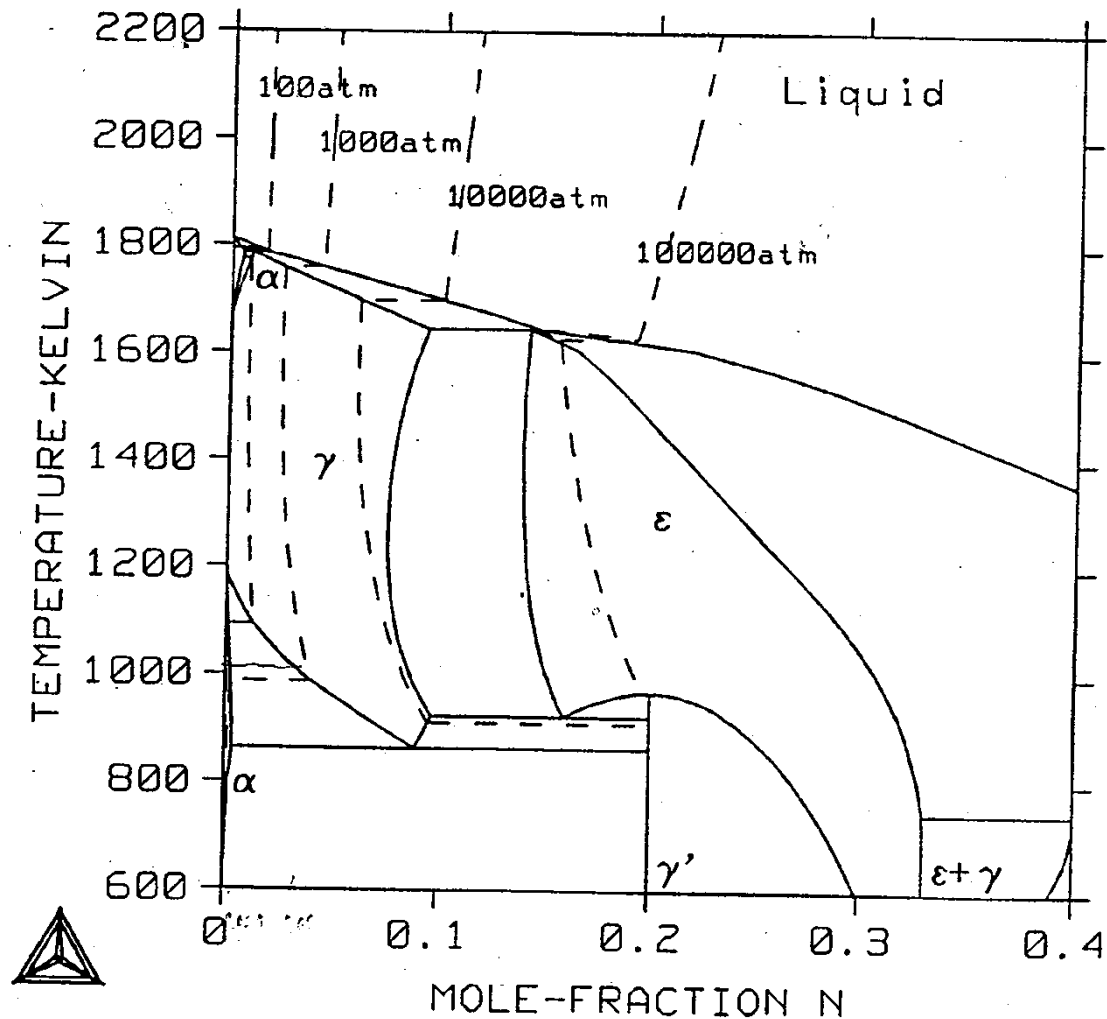


Fig.16. The calculated Fe-N phase diagram.

Experimentálně měřitelná termodynamická data

A, Měřitelné termodynamická data:

- měrná tepla ($C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$ - mimo $T_{\text{fáz. př.}}$)
 - latentní tepla fázových přeměn
 - reakční a směšovací tepla
 - koeficienty délkové a objemové roztažnosti
 - rovnovážné konstanty chemických reakcí, EMN článků.
 - teze páry,
- } kalorimetrie

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 tezy (konst.: $p, T, x_i, x_i/x_j, \dots$)

Označování: př.: A-B-C-D ($n = \dots, T = \dots, x_B/x_C = \dots$)

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

Označování: př.: $(s+l), (a+b+n_3c), (l+l'), \dots$

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

Označování: př.: $s/(s+l), a/(a+f), l'/(l+l'), (s+l)/(a+f+l), \dots$

Tie-angle: Geometrický útvar, který vznikne nekratším spojením bodů o souřadnicích daných chem. složením, p a T koexistujícími fázemi. 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 zvolené složky aniž by došlo ke vzniku nové koexistující fáze. \equiv vybraná hranice fáz. obl.

Plocha liquidu: geom. místo bodů, které udávají minimální teplotu jednofázové kapalně 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

Chemický potenciál

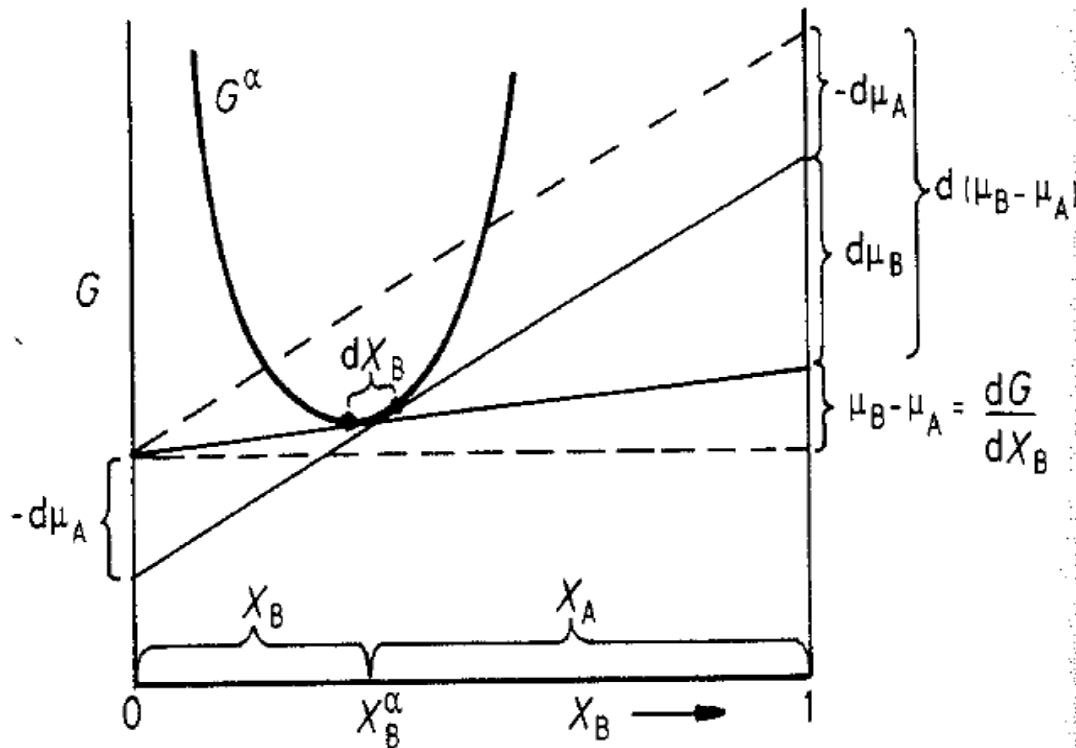


Fig. 1.46 Evaluation of the change in chemical potential due to a change in composition. (After M. Hillert, in *Lectures on the Theory of Phase Transformations*, H.I. Aaronson (Ed.), ©The American Society for Metals and The Metallurgical Society of AIME, New York, 1969.)

