

Fázové heterogenní rovnováhy

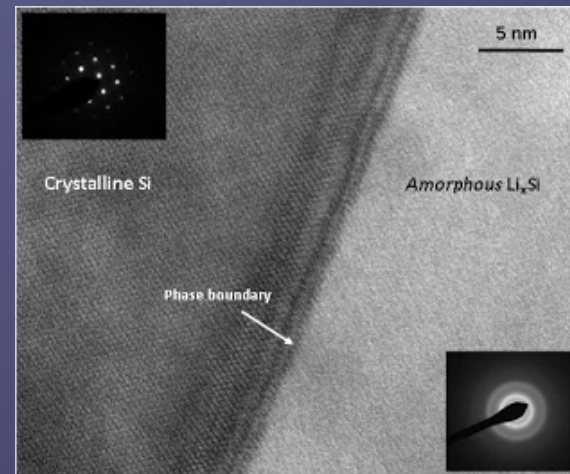
Fáze = homogenní část soustavy, jednoznačně oddělná fyzickým rozhraním, na rozhraní se vlastnosti mění skokem

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

Kolik různých plynných fází může koexistovat?

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)

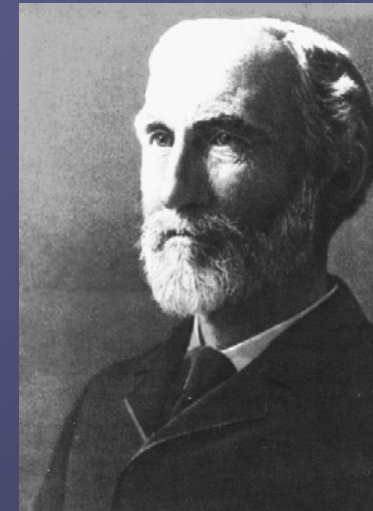
Pro $C = 1$ jednosložková soustava

$P = 1$ $V = 2$ plocha

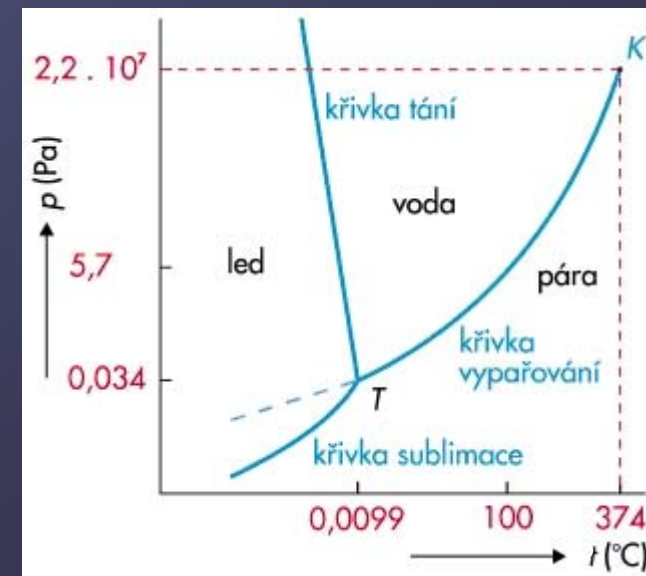
$P = 2$ $V = 1$ křivka

$P = 3$ $V = 0$ trojný bod

----- Tlak par metastabilní
přechlazené vody



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

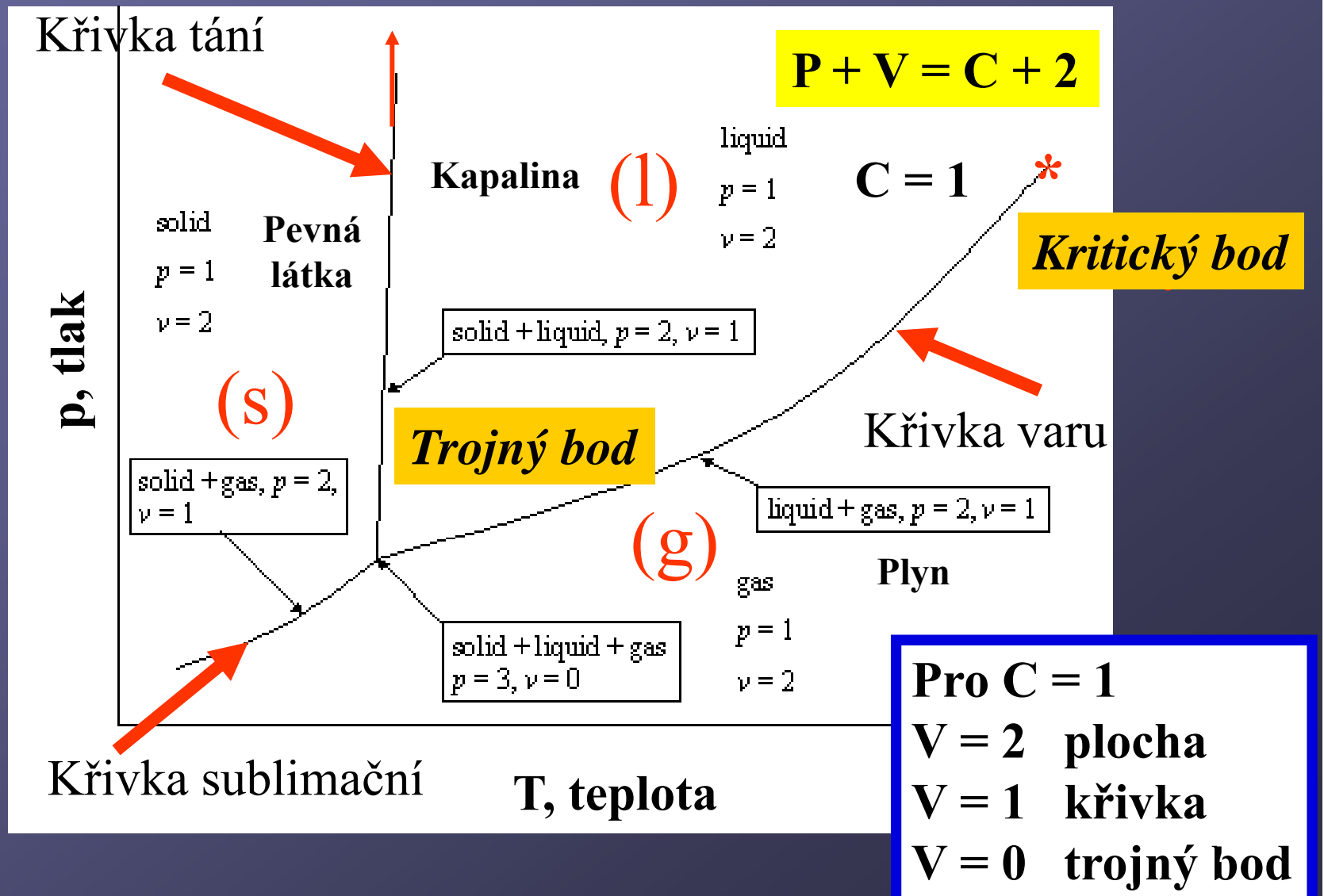
Řezy fázovým diagramem – některé proměnné držíme konstantní:

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

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

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

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



Fázový diagram jednosložkové soustavy

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

Je možný čtverný bod?

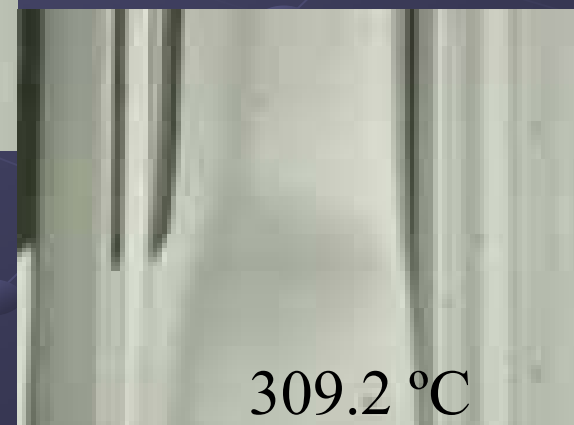
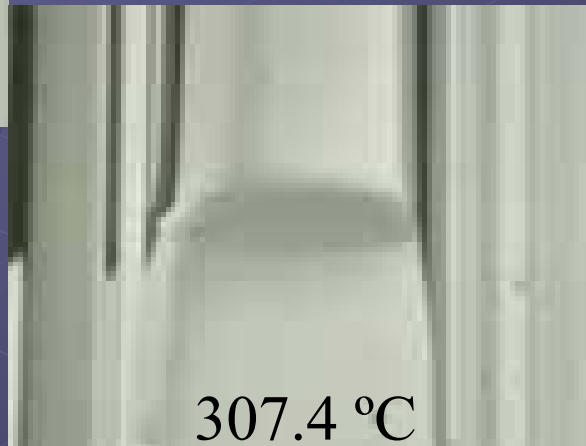
Kritický bod – zakončuje křivku vypařování, nad k. b. jsou kapalná a plynná fáze nerozlišitelné, zmizí meniskus

- ***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

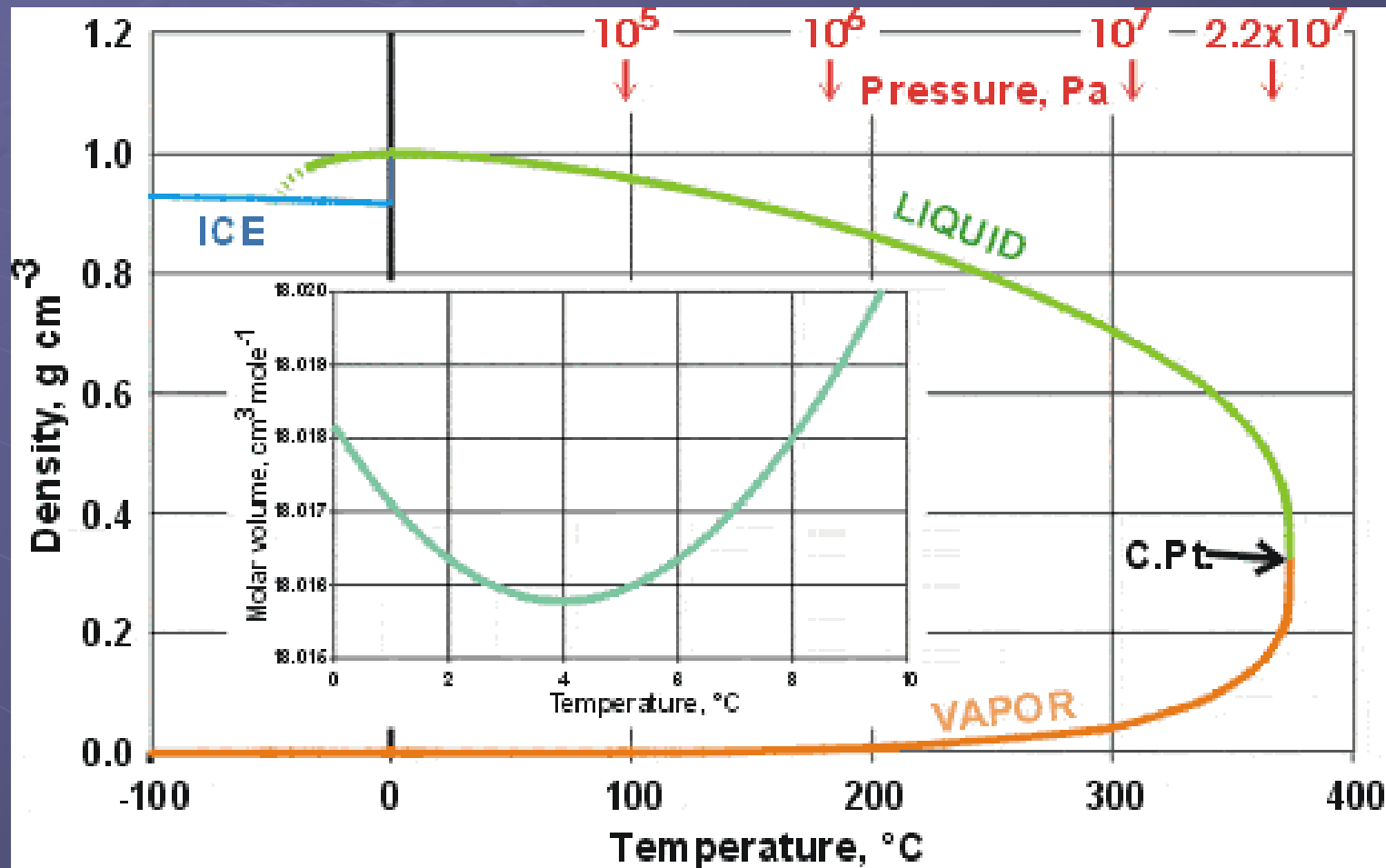
Kritický bod benzenu



Zmizí fázové rozhraní mezi l a g
(meniskus)



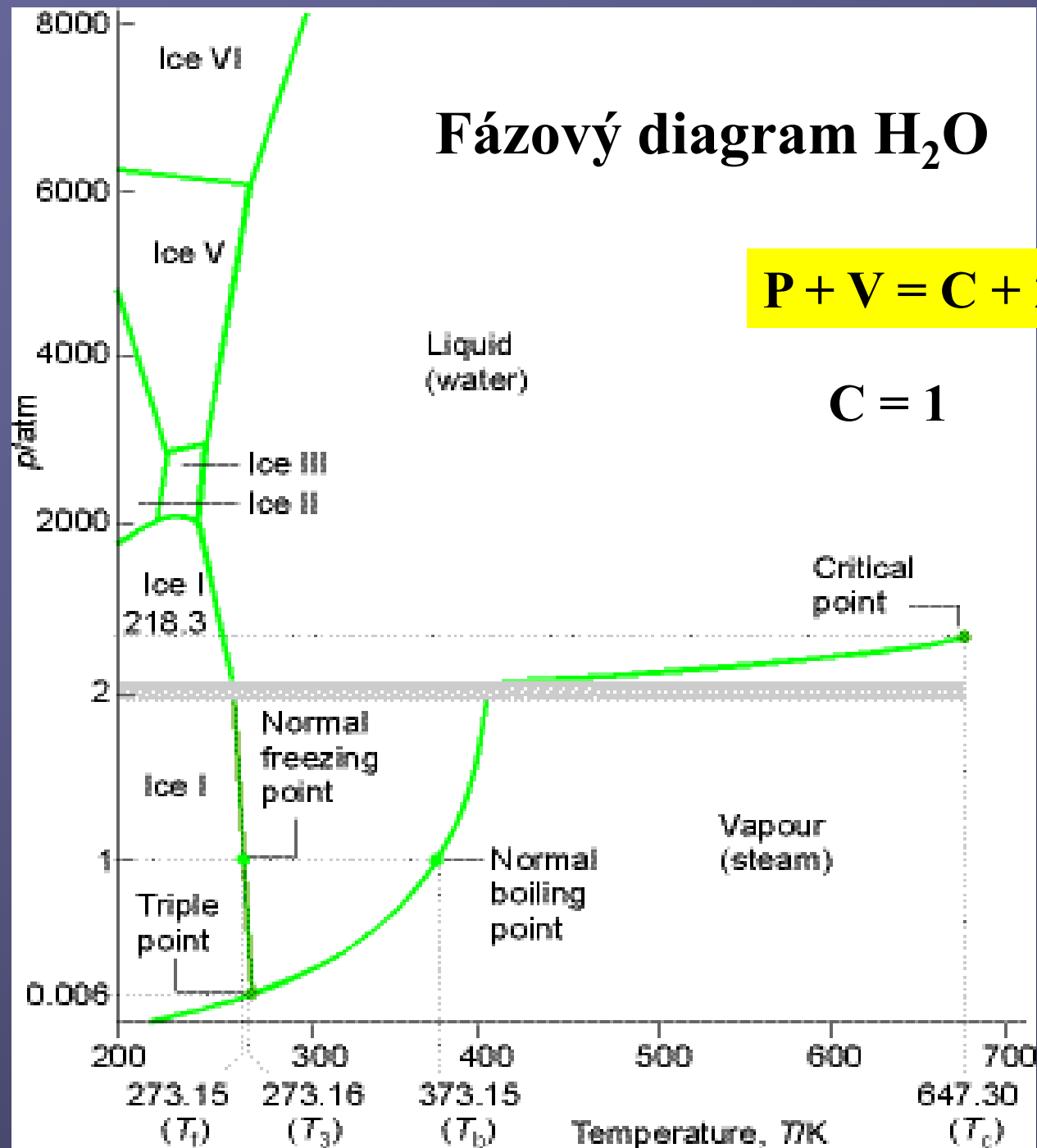
Hustota vody (g, l, s) v kritickém bodě



Fázový diagram H₂O

$$P + V = C + 2$$

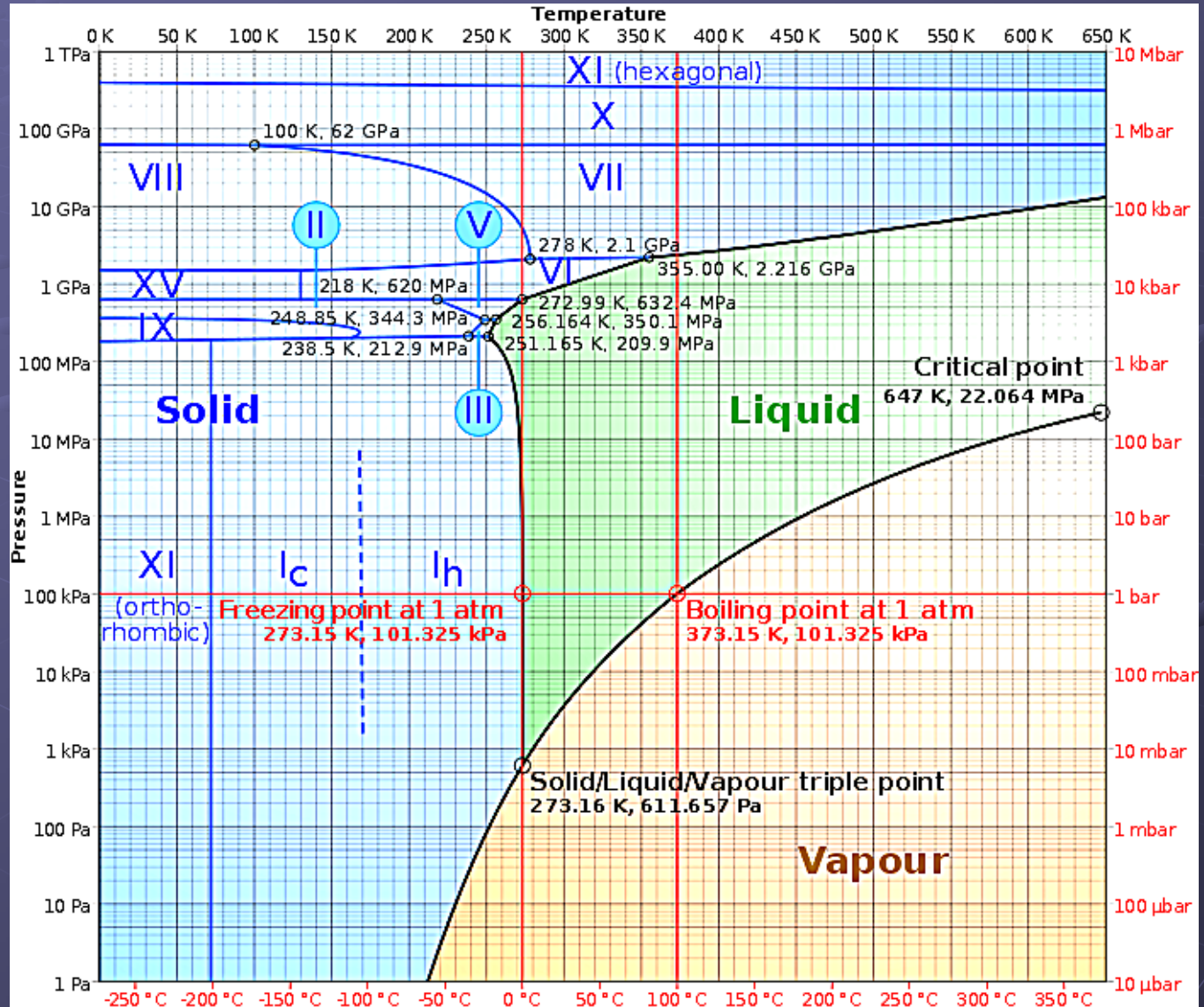
$$C = 1$$



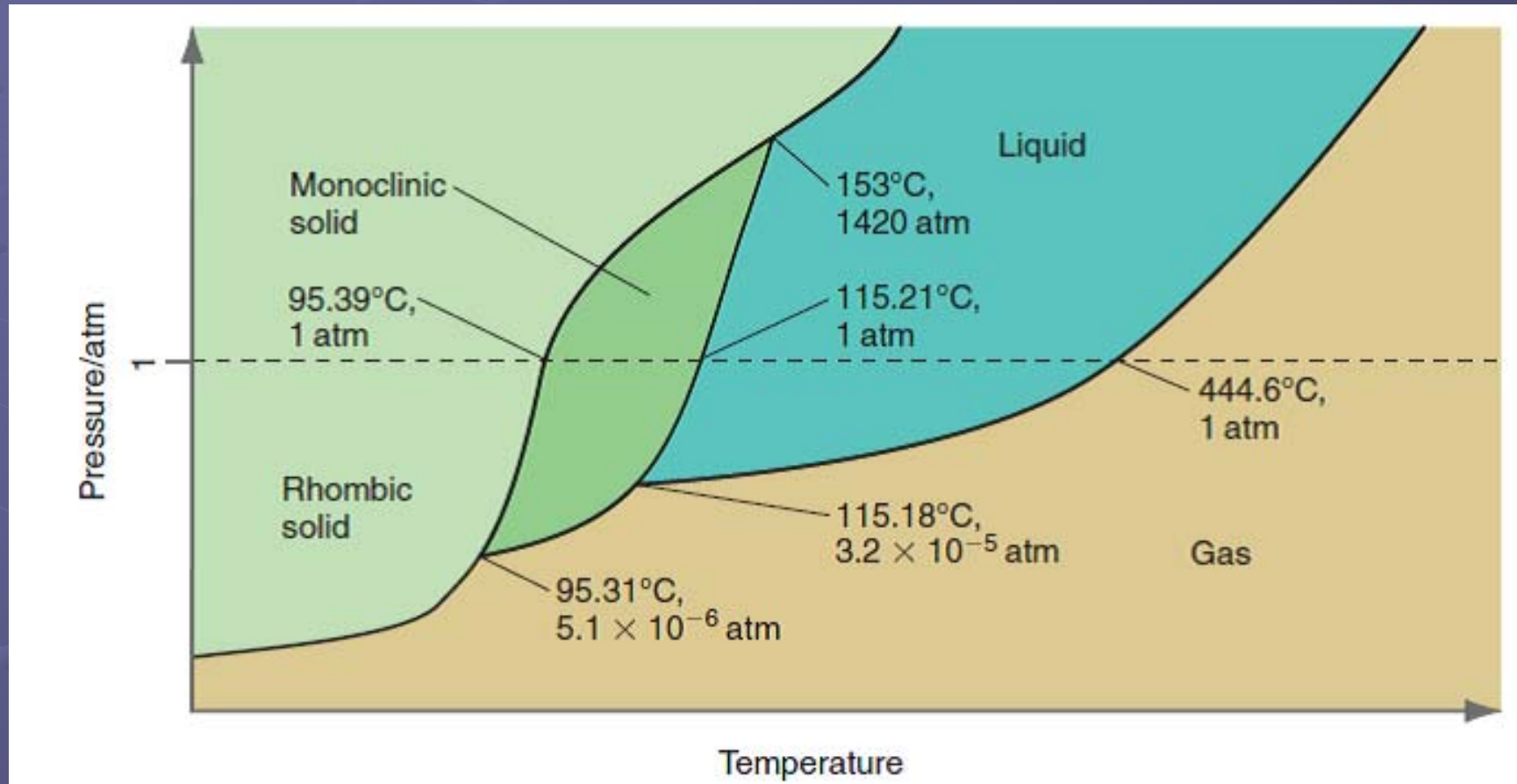
Fázový diagram ledu - vody - páry

17
polymorfních
fází ledu

Normální led
 I_h
hexagonální



Fázový diagram síry



Clausius-Clapeyronova rovnice

Clapeyronova rovnice
pro fázovou přeměnu:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

Molární skupenské teplo

Změna molárního objemu

Pro l-g rovnováhu – křivka varu:

1) $V_m(g) \gg V_m(l)$, pak $\Delta V_m = V_m(g) - V_m(l) = V_m(g)$

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



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

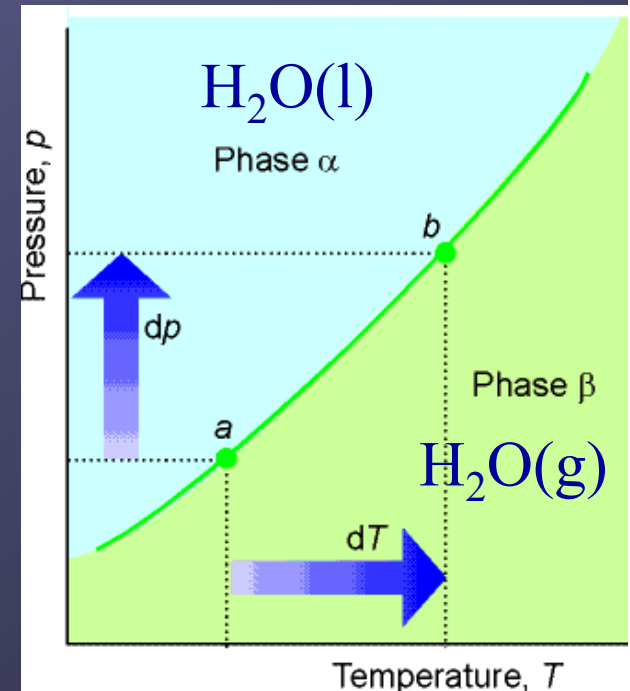
van't Hoffova rovnice

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

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

Clausius-Clapeyronova rovnice

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

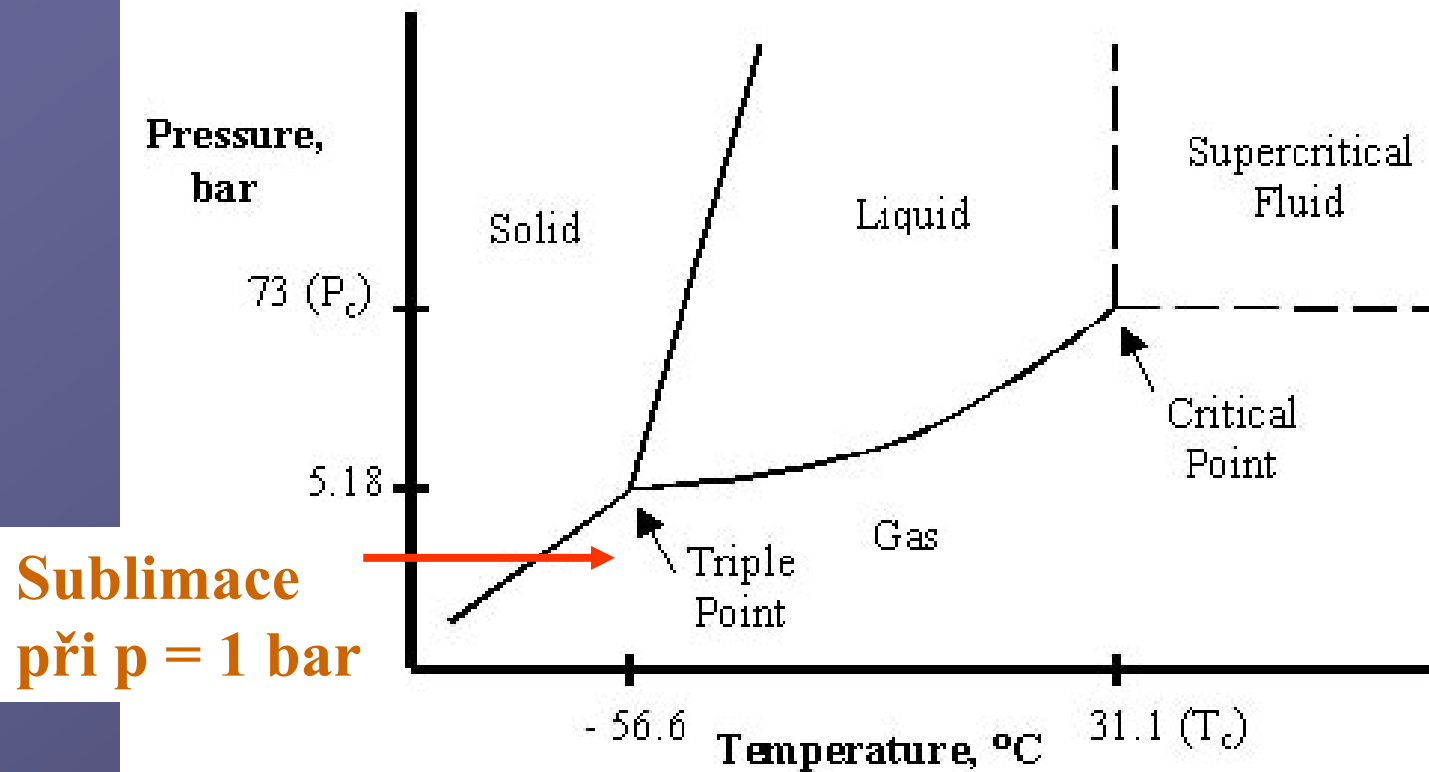


Fázový diagram CO₂

Suchý led

$$P + V = C + 2$$

C = 1

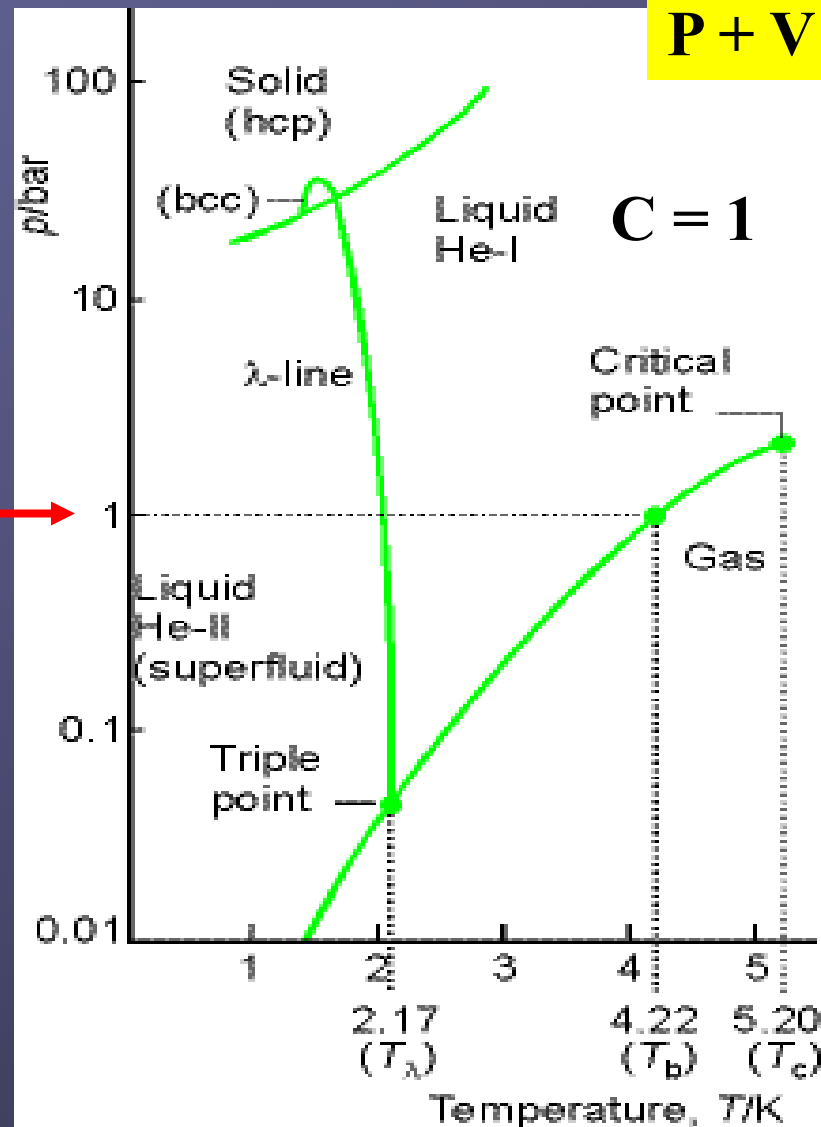


Phase Diagram for carbon dioxide.

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 $P = 1$

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

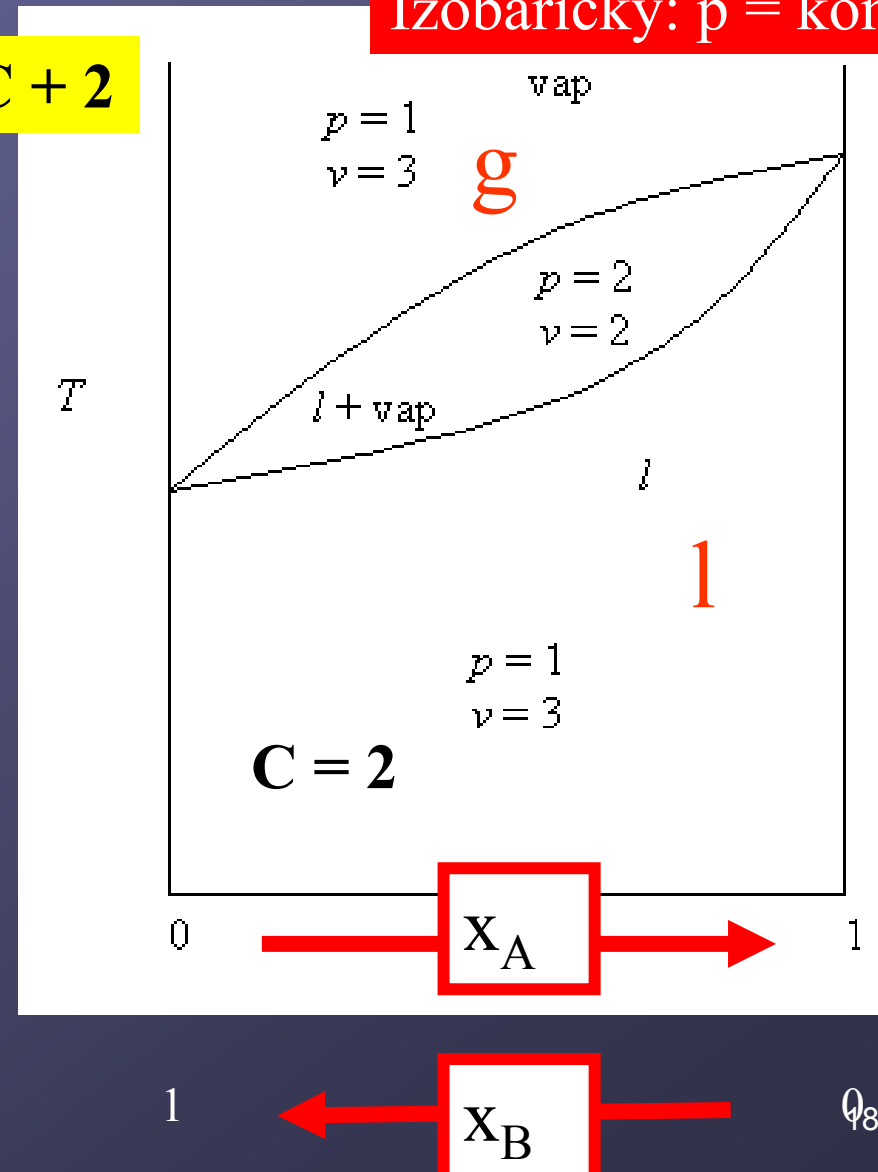
Tři parametry = třírozměrný
fázový diagram

Na dvourozměrném diagramu:

$$V = 2$$

- **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

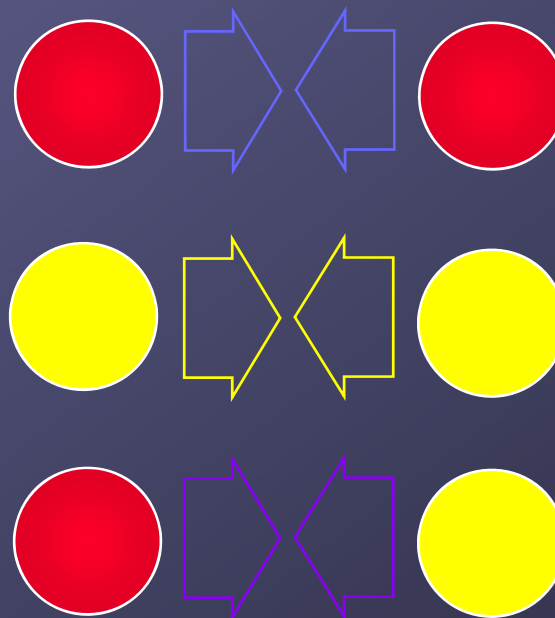
Chemicky podobné látky

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

Neideální chování kapalin:

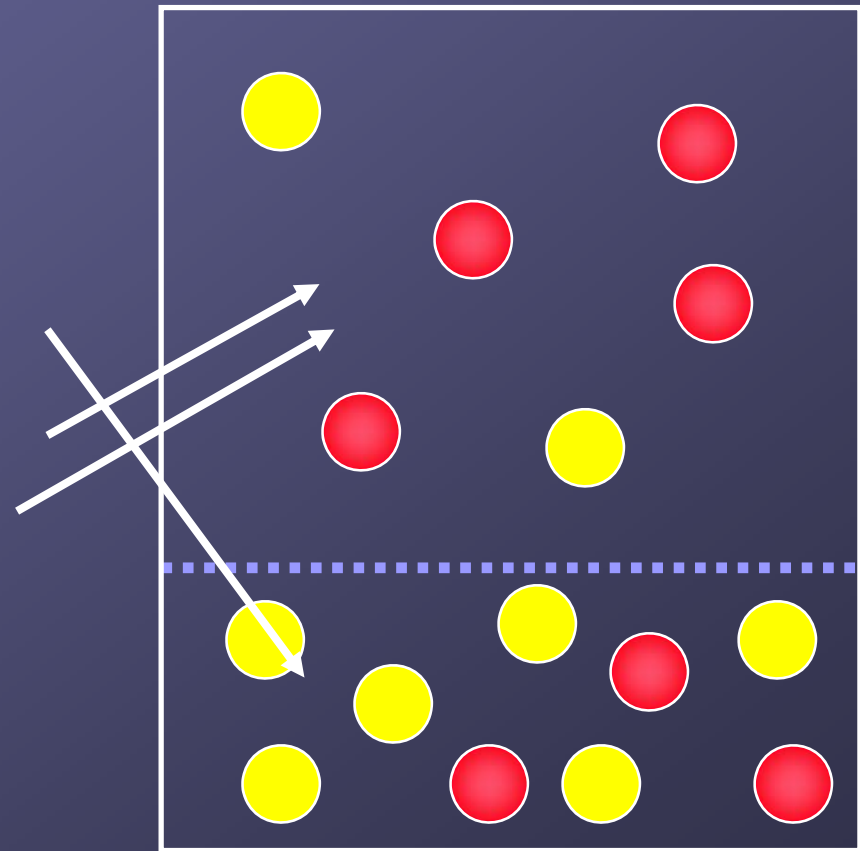
vdW interakce **A-A**, **B-B** jsou různé
(větší nebo menší) než **A-B**

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



Rovnováha $l \rightleftharpoons g$ ve směsi dvou kapalin

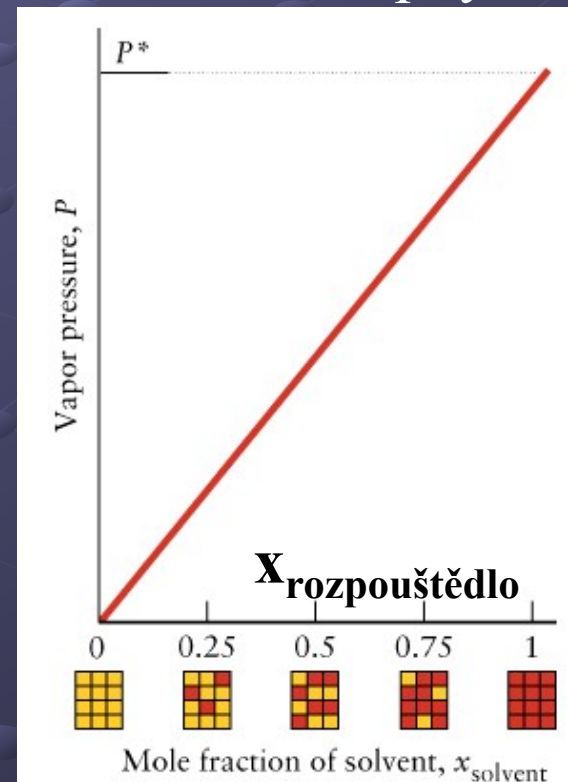
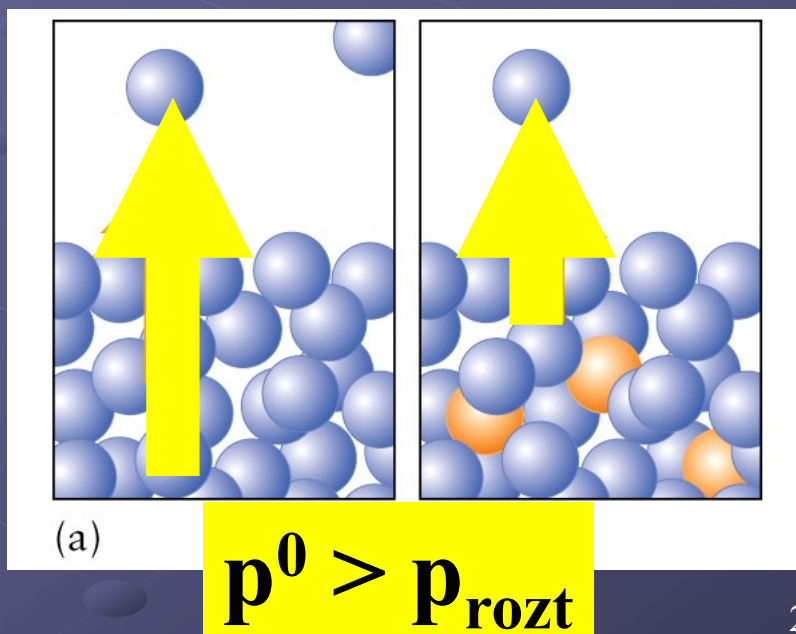
- Obě fáze jsou směsí **A** a **B**
- x_A, x_B molární zlomky v l.
- y_A, y_B molární zlomky v g.
- p_A, p_B parciální tlaky v g.



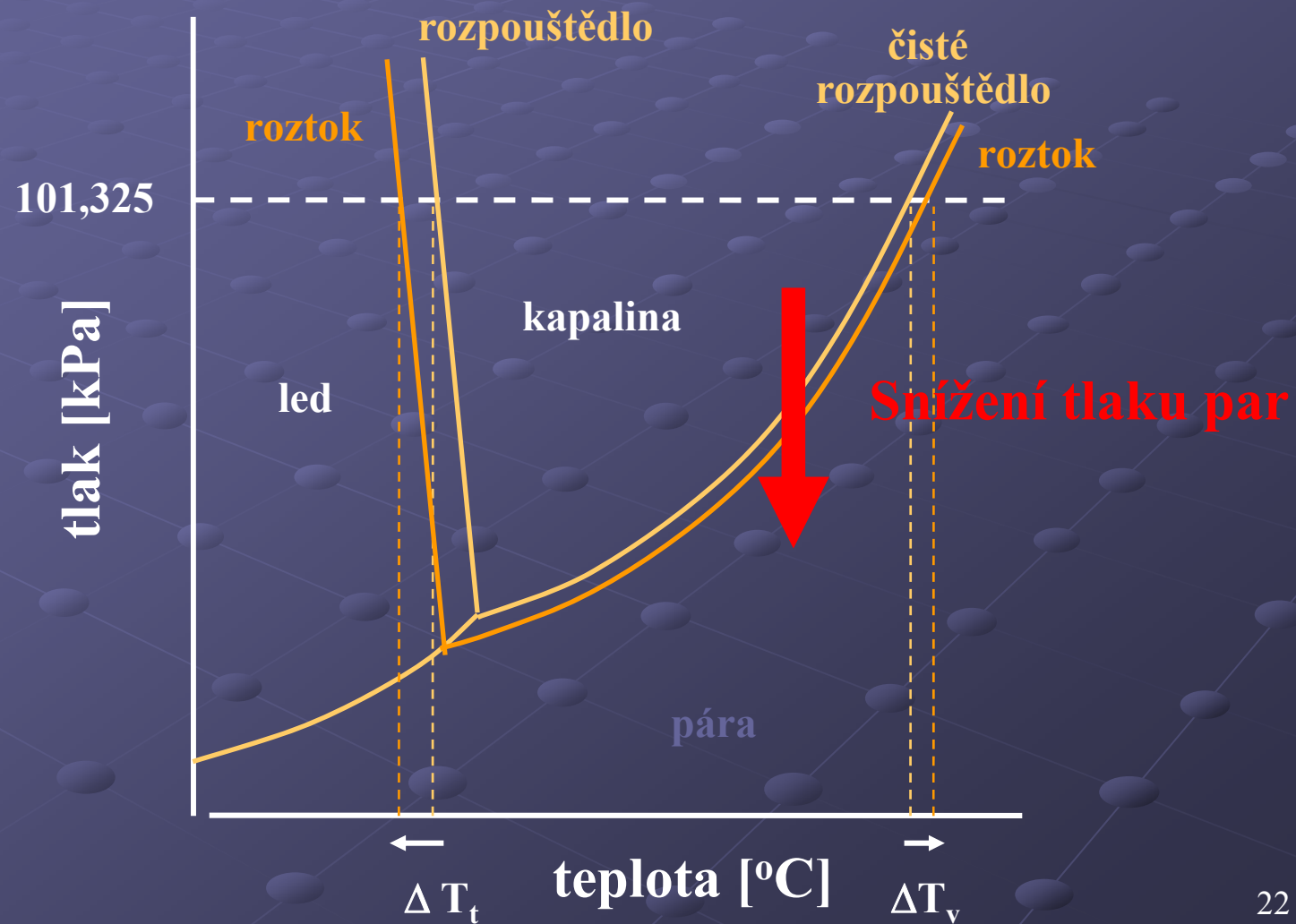
Snížení tlaku par nad roztokem

Přídavek rozpuštěné látky do rozpouštědla vede ke snížení tlaku par dvěma mechanismy

1. Vzrůst entropie roztoku sníží hnací sílu pro vypařování
2. Zředění rozpouštědla sníží počet molekul schopných opustit povrch roztoku



Snížení tlaku par nad roztokem má za následek snížení teploty tání a zvýšení teploty varu



Raoultův zákon

Tlak par rozpouštědla nad roztokem je roven součinu tlaku par čistého rozpouštědla P° a molárního zlomku rozpouštědla x_1

Tlak par rozpouštědla nad roztokem

$$p_{\text{rozpouštědla}} = x_1 P^\circ_{\text{rozpouštědla}}$$

Celkový tlak par nad roztokem

$$p_{\text{celkový}} = p_{\text{rozpouštědla}} + p_{\text{rozpuštěné látky}}$$

= 0 pro netěkavé látky (NaCl)

$$p_{\text{celkový}} = x_1 P^\circ_{\text{rozpouštědla}}$$

Raoultův zákon

$$P_1 = x_1 P_1^\circ \quad (x_1 = \text{rozpouštědlo})$$

$$x_1 = 1 - x_2 \quad (x_2 = \text{rozpuštěná látka})$$

$$P_1 = (1 - x_2) P_1^\circ$$

$$P_1 = P_1^\circ - x_2 P_1^\circ$$

$$P_1^\circ - P_1 = \Delta P_1 = x_2 P_1^\circ$$

Snížení tlaku par
= součin tlaku par
čistého rozpouštědla a
molárního zlomku
rozpuštěné látky

Dvě těkavé látky, A a B

$$P_A = x_A P_A^\circ$$

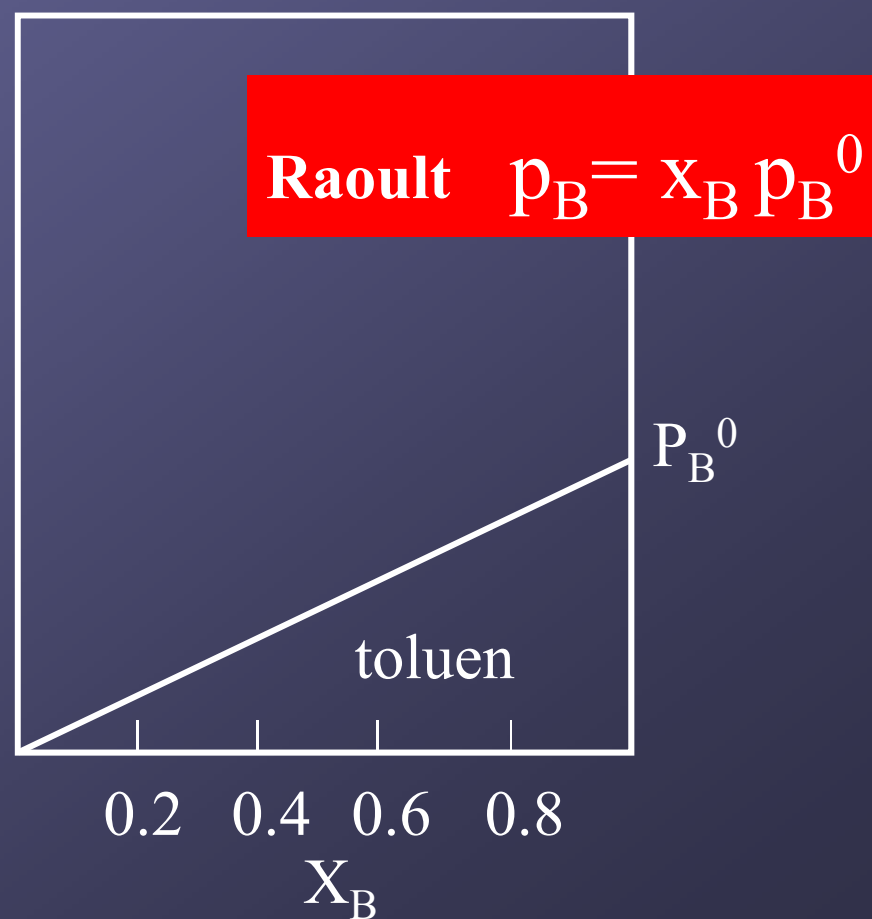
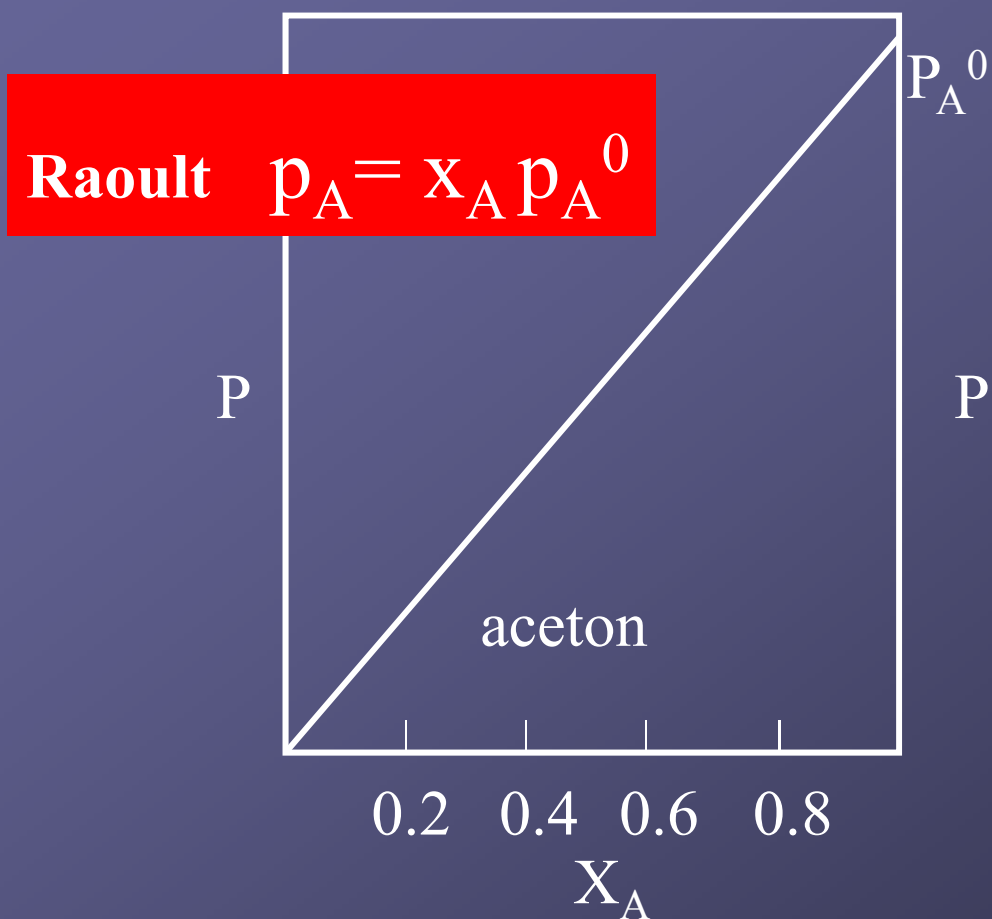
$$P_B = x_B P_B^\circ$$

$$P_{\text{celk}} = P_A + P_B = x_A P_A^\circ + x_B P_B^\circ$$

Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze

Těkavější složka = vyšší tenze par

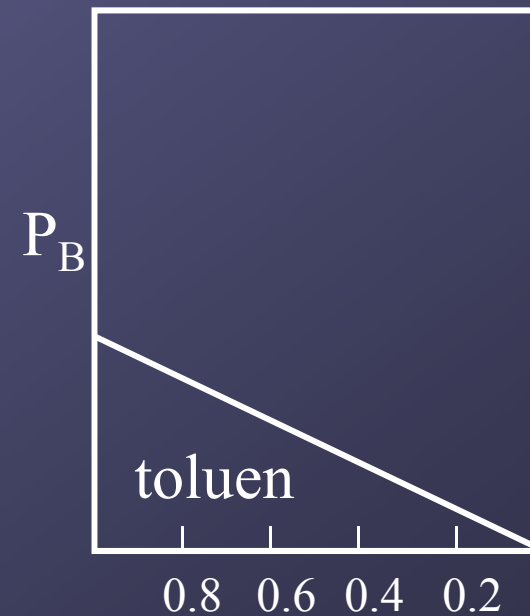
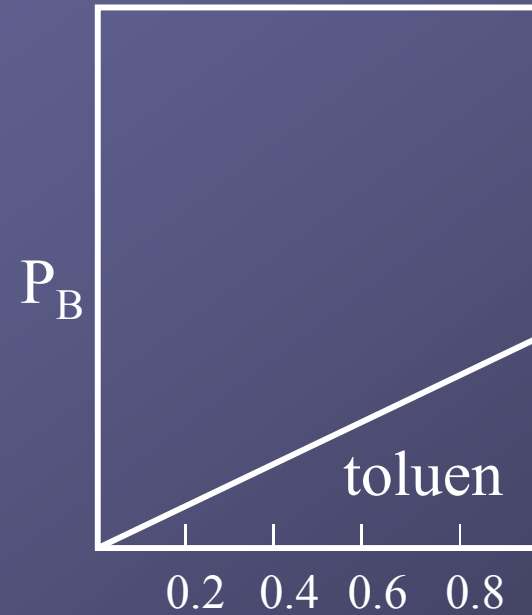
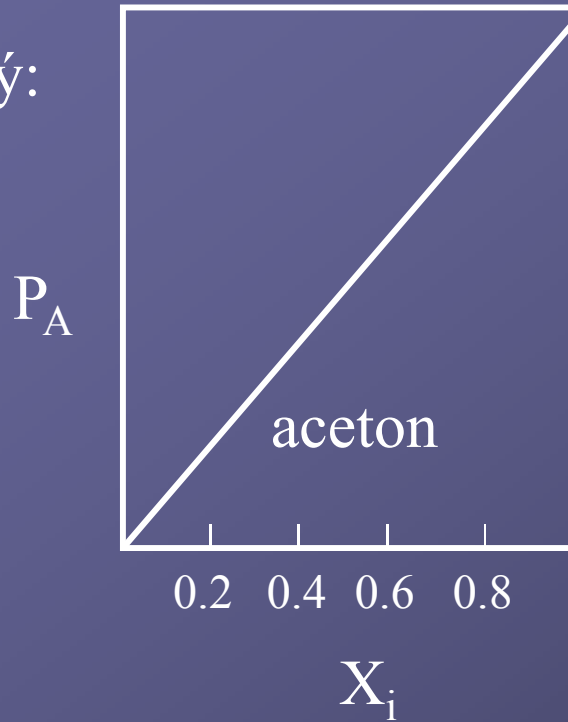
Izotermický: $T = \text{konst.}$



směs dvou kapalin: aceton a toluen

Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze

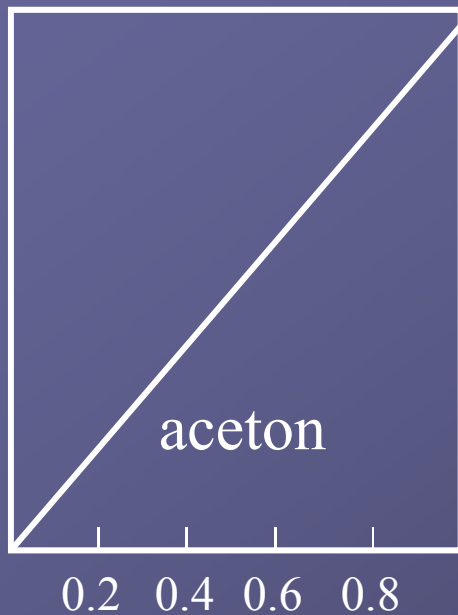
Izotermický:
 $T = \text{konst.}$



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

Izotermický:
 $T = \text{konst.}$

P_A



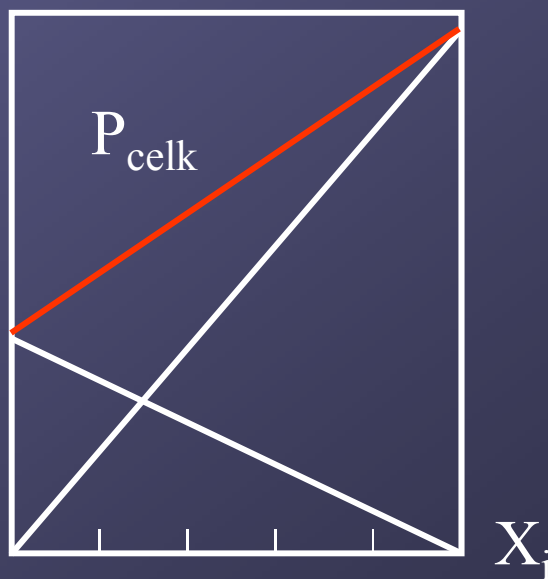
P_B



X_i

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

P



X_i

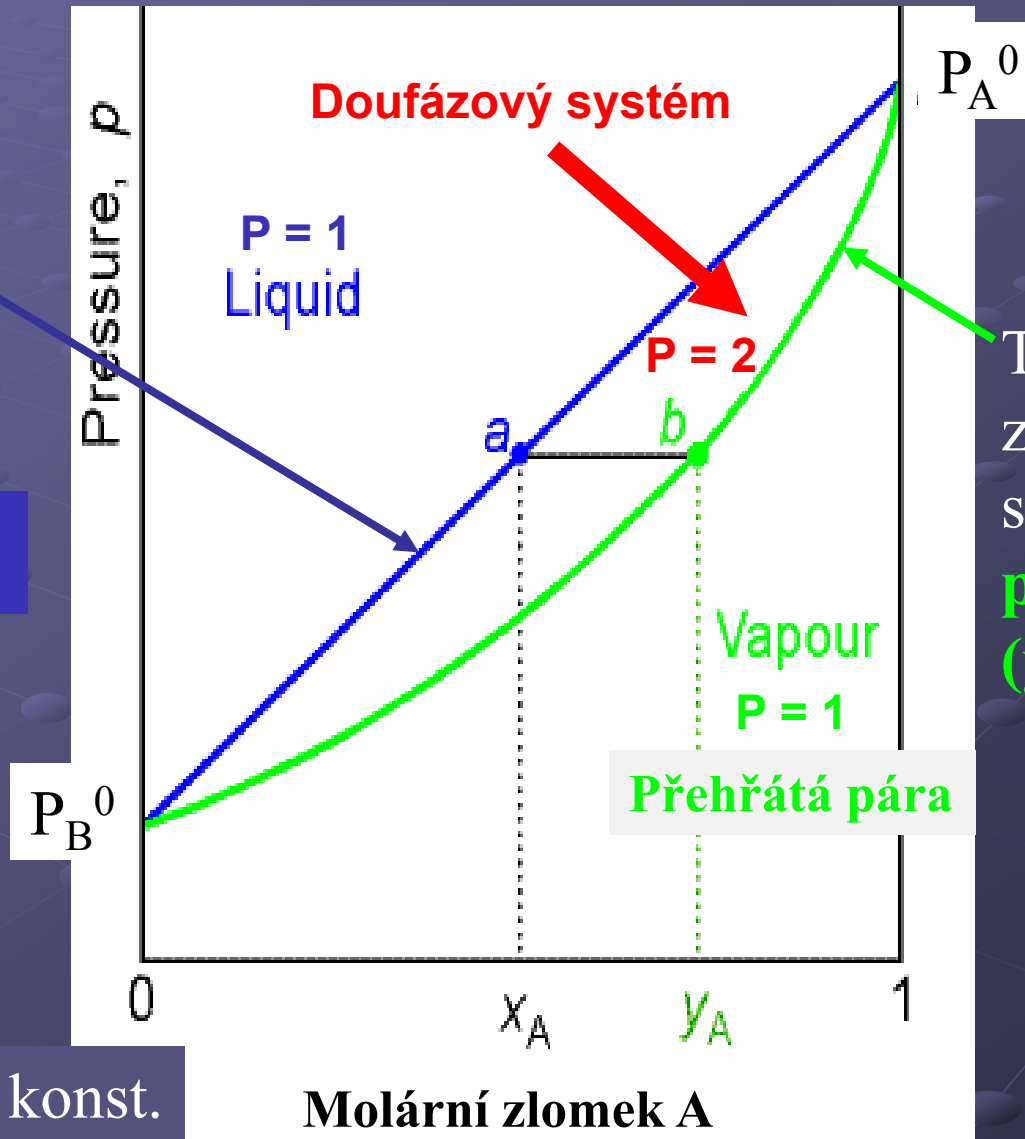
Fázový diagram pro dvousložkovou soustavu

$$P + V = C + 2$$

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

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

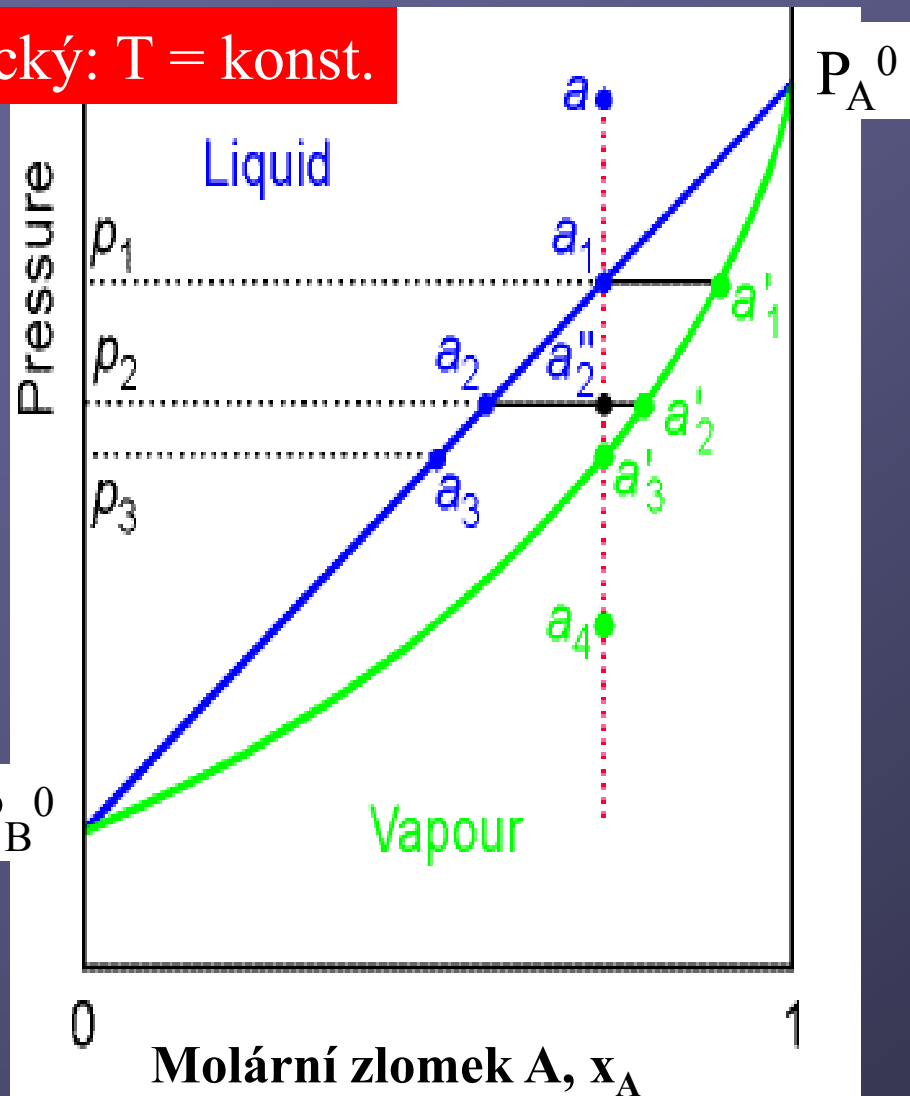
Izotermický: $T = \text{konst.}$



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

Destilace za konstantní T snižováním tlaku

Izotermický: $T = \text{konst.}$



B = méně
těkavá
složka =
nižší tenze
par

A = těkavější složka
= vyšší tenze par

Destilace:

$a \rightarrow a_1 \rightarrow a''_2 \rightarrow a'_3$

Pára je obohacena
těkavější složkou a'_1

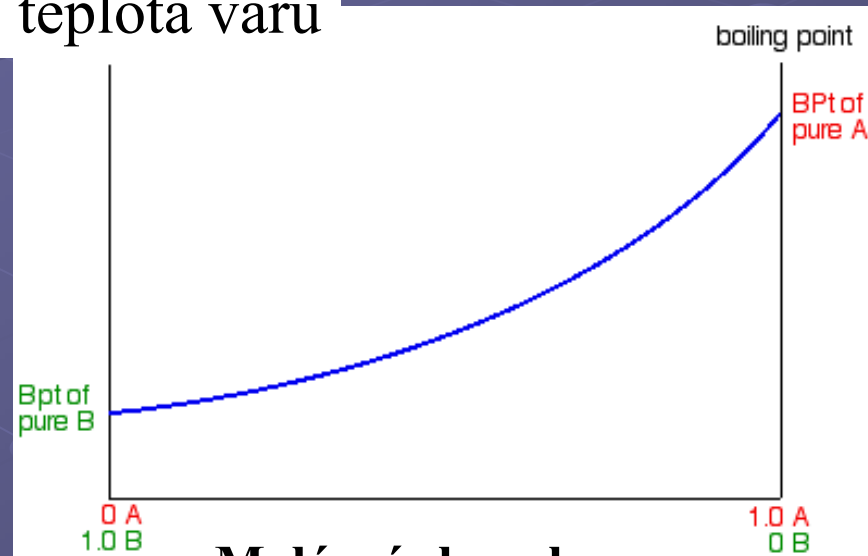
V kapalně fázi ubývá
těkavější složka a_2

Fázové diagramy

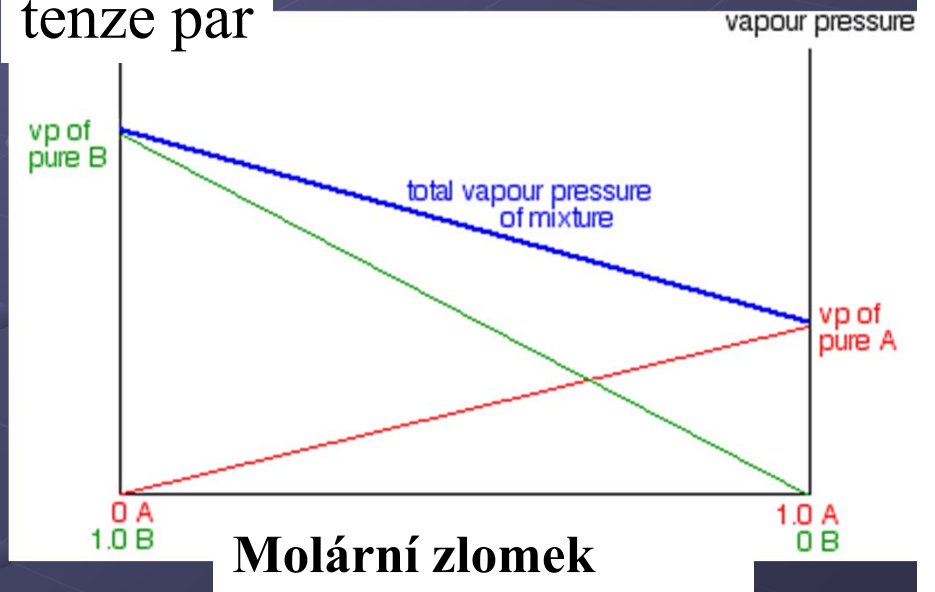
Izobarický: $p = \text{konst.}$

Izotermický: $T = \text{konst.}$

teplota varu



tenze par



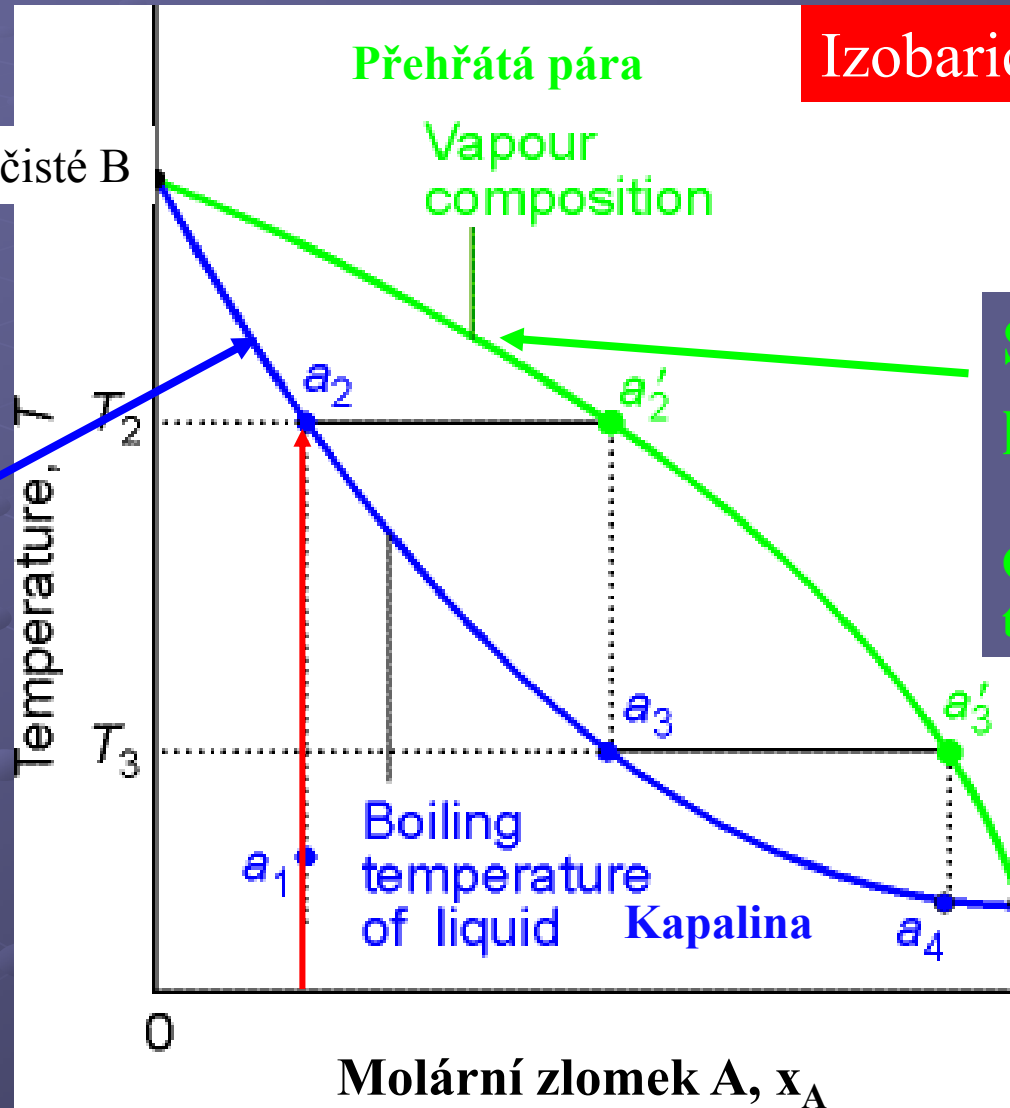
Těkavější složka = vyšší tenze par = nižší teplota varu

Destilace za konstantního p zvyšováním T

Izobarický: $p = \text{konst.}$

Složení
plynné fáze

Obohacení
těkavější složkou

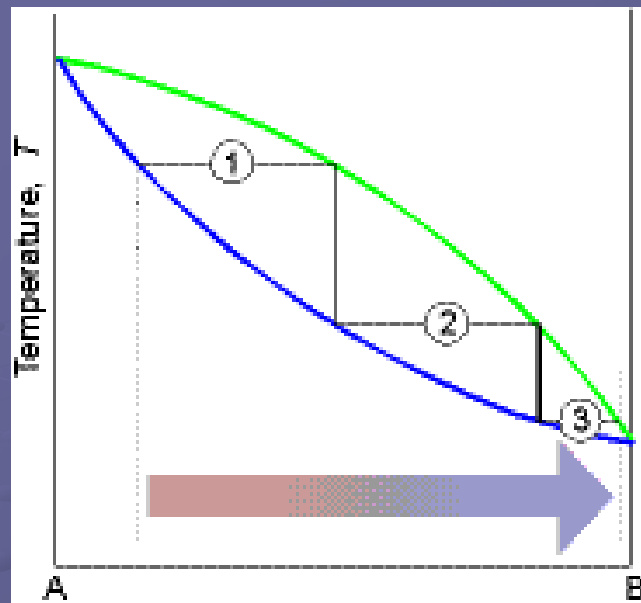


Teplota varu čisté B

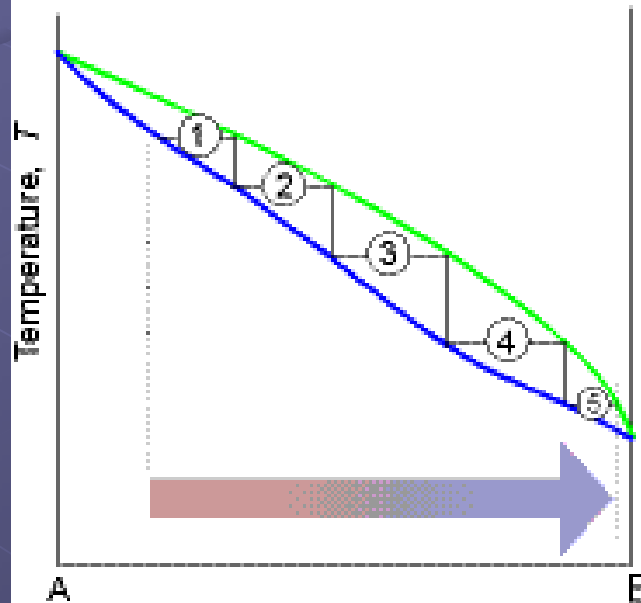
Teplota varu
v závislosti
na složení
kapalné fáze

Teplota varu čisté A

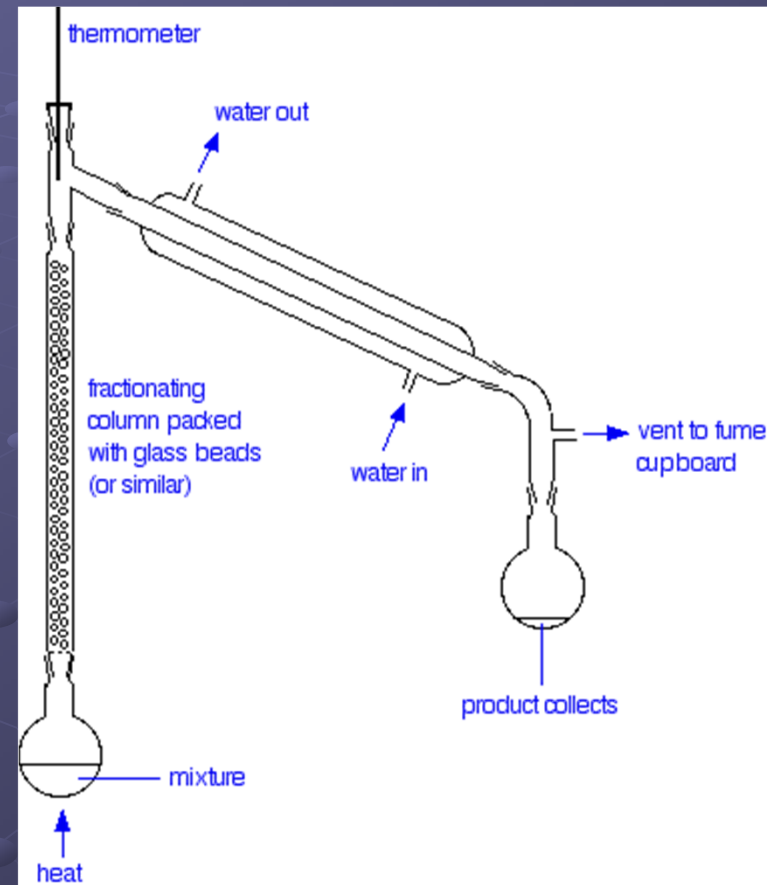
Frakční destilace



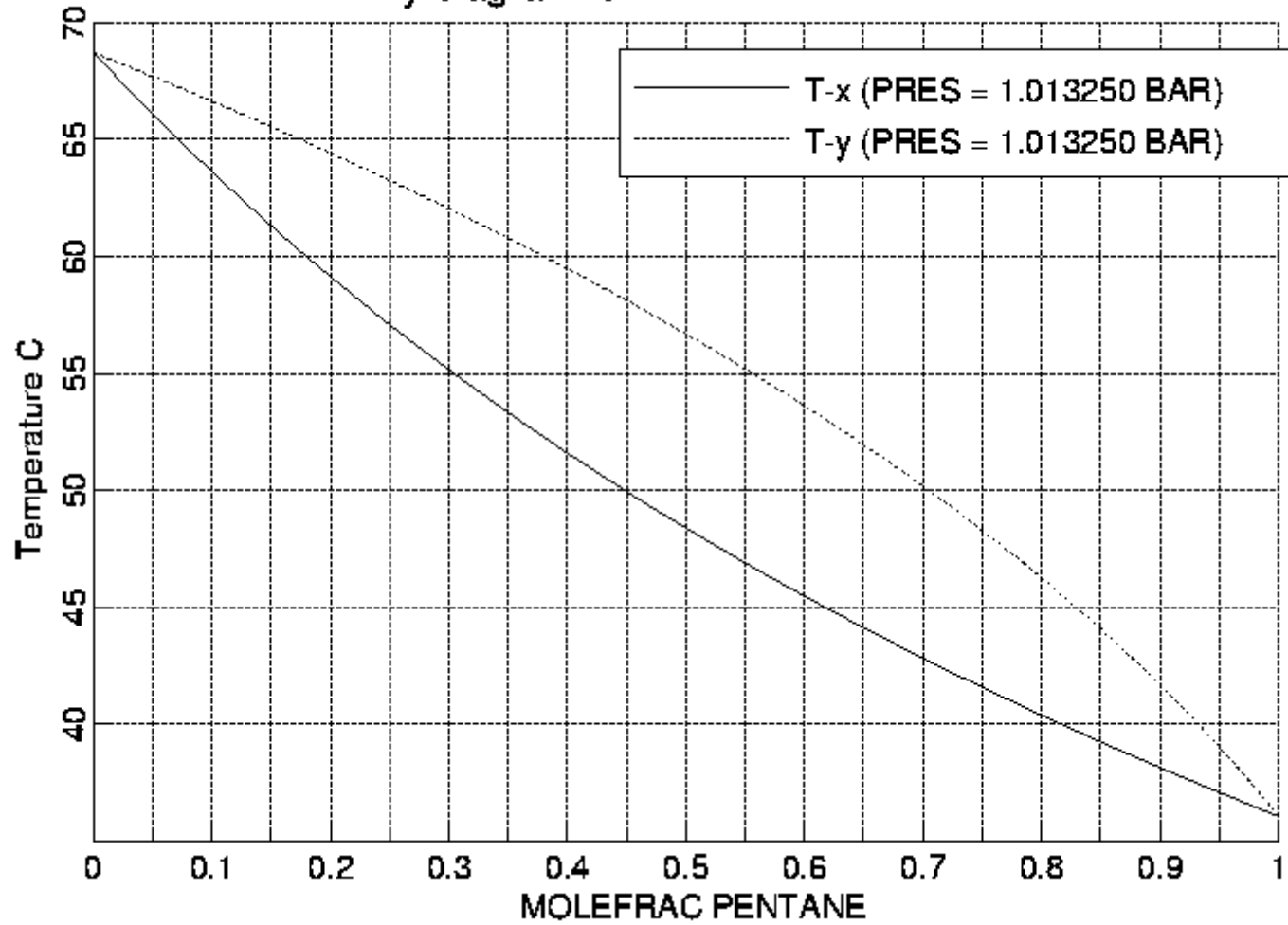
(a) Composition



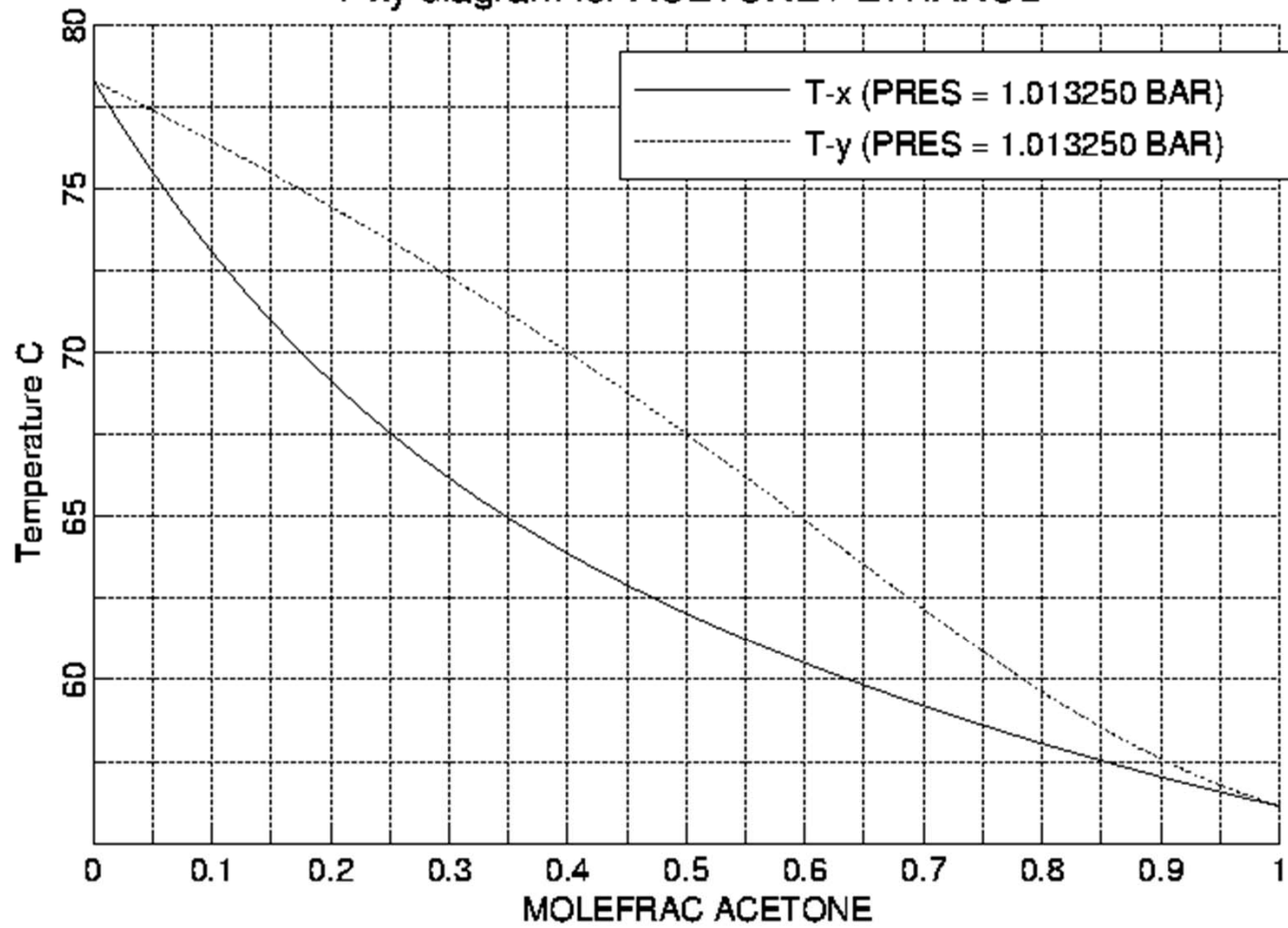
(b) Composition



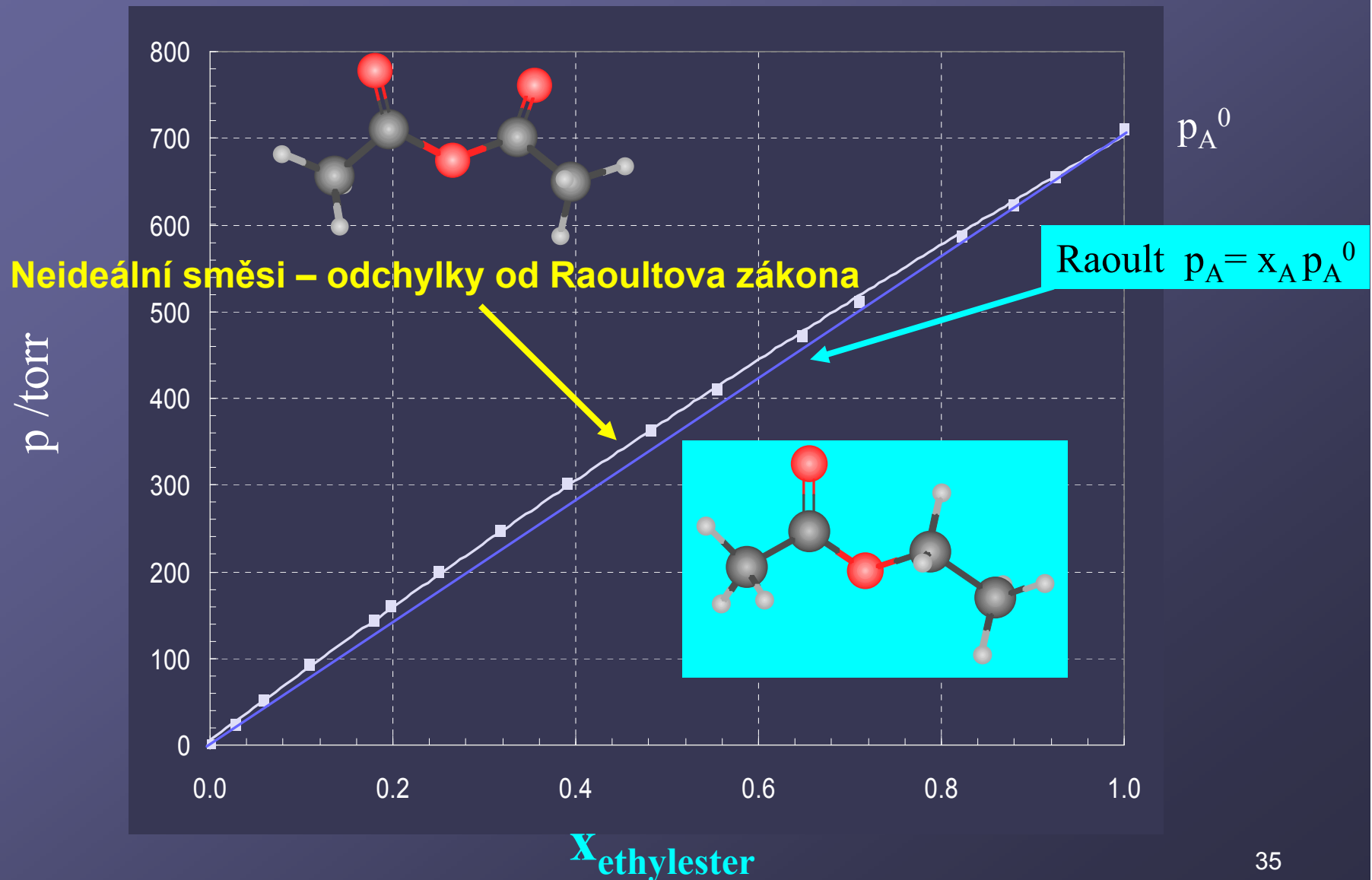
T-xy diagram for HEXANE / PENTANE



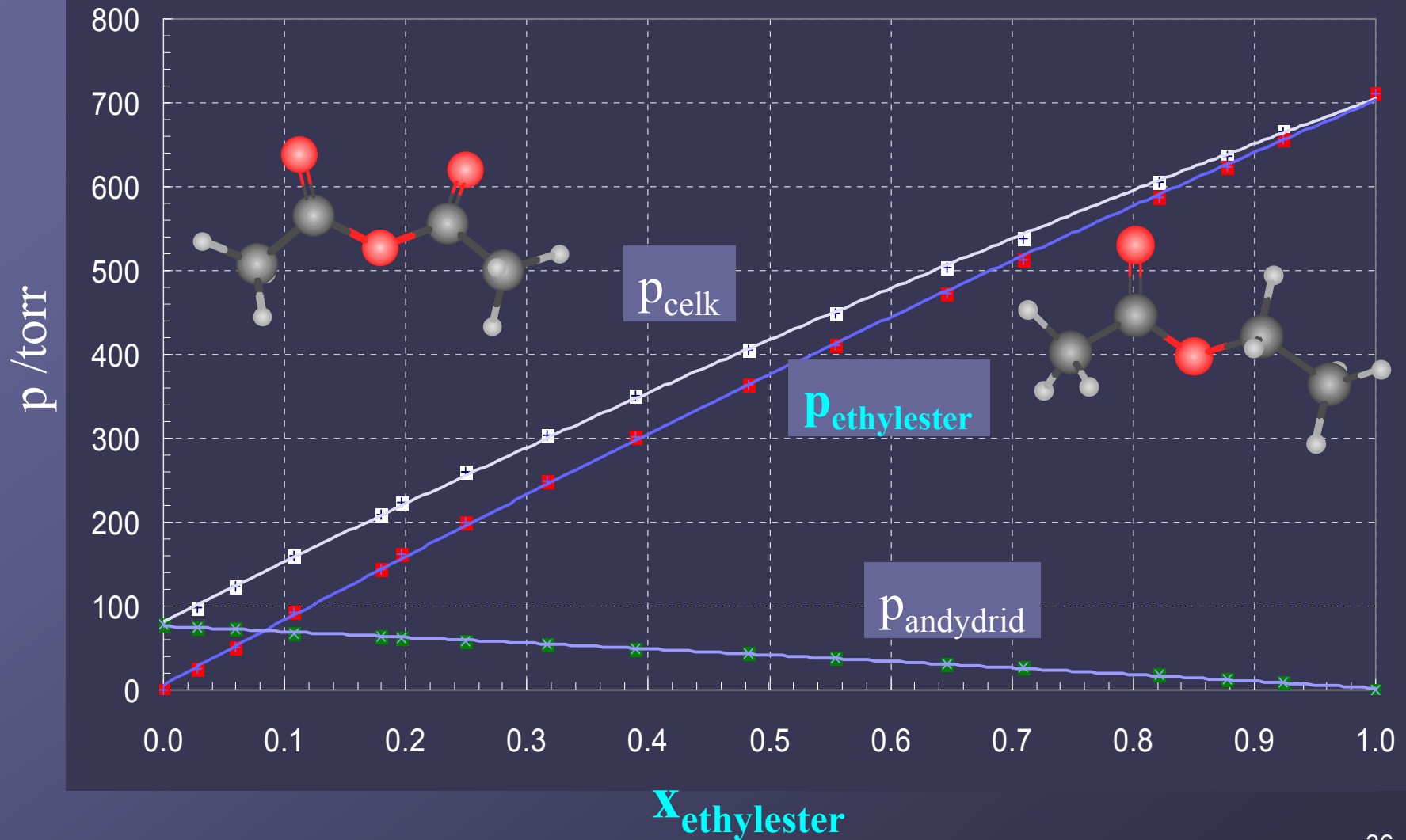
T-xy diagram for ACETONE / ETHANOL



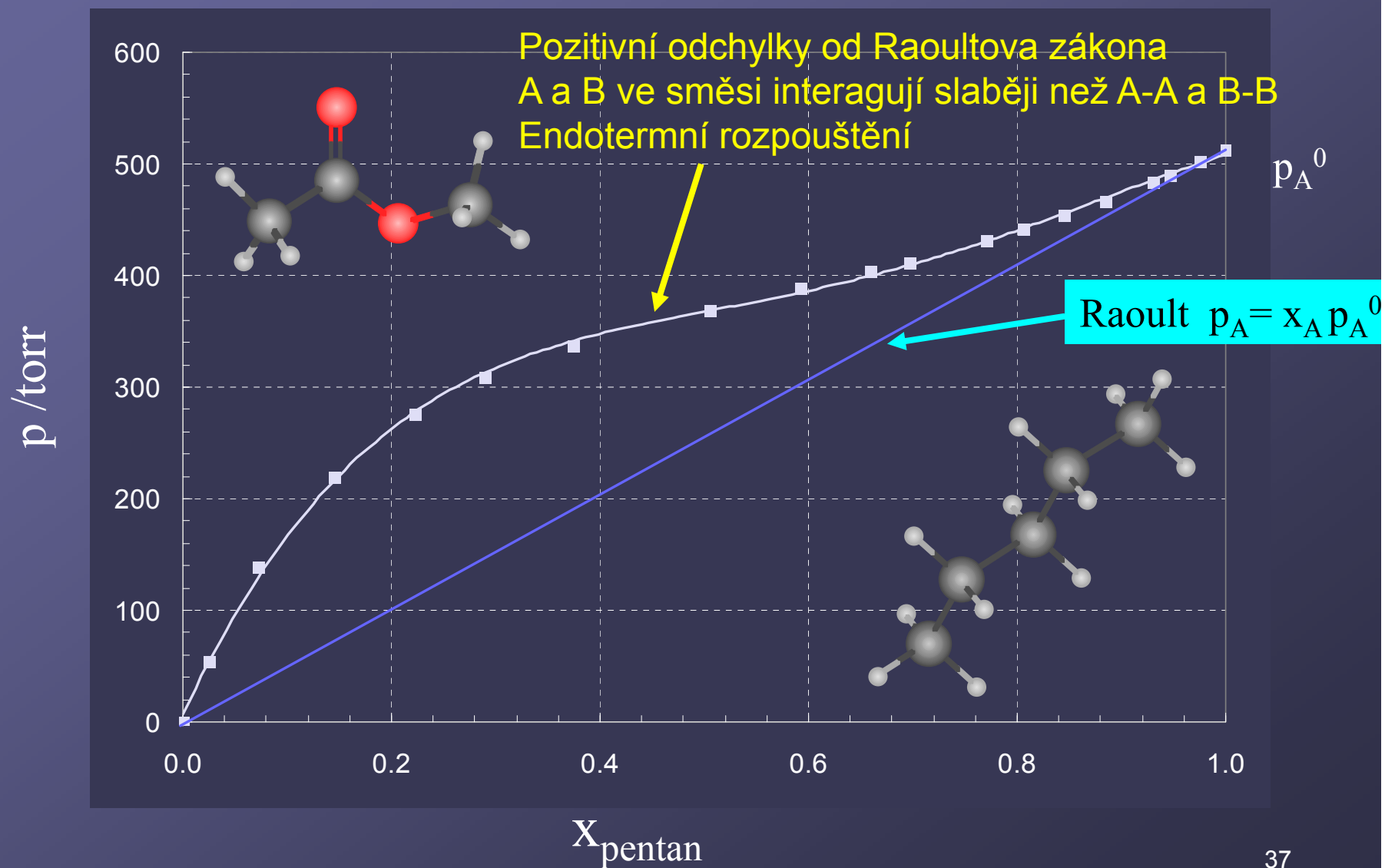
Tenze par ethylesteru kys. octové v anhydridu kys. octové



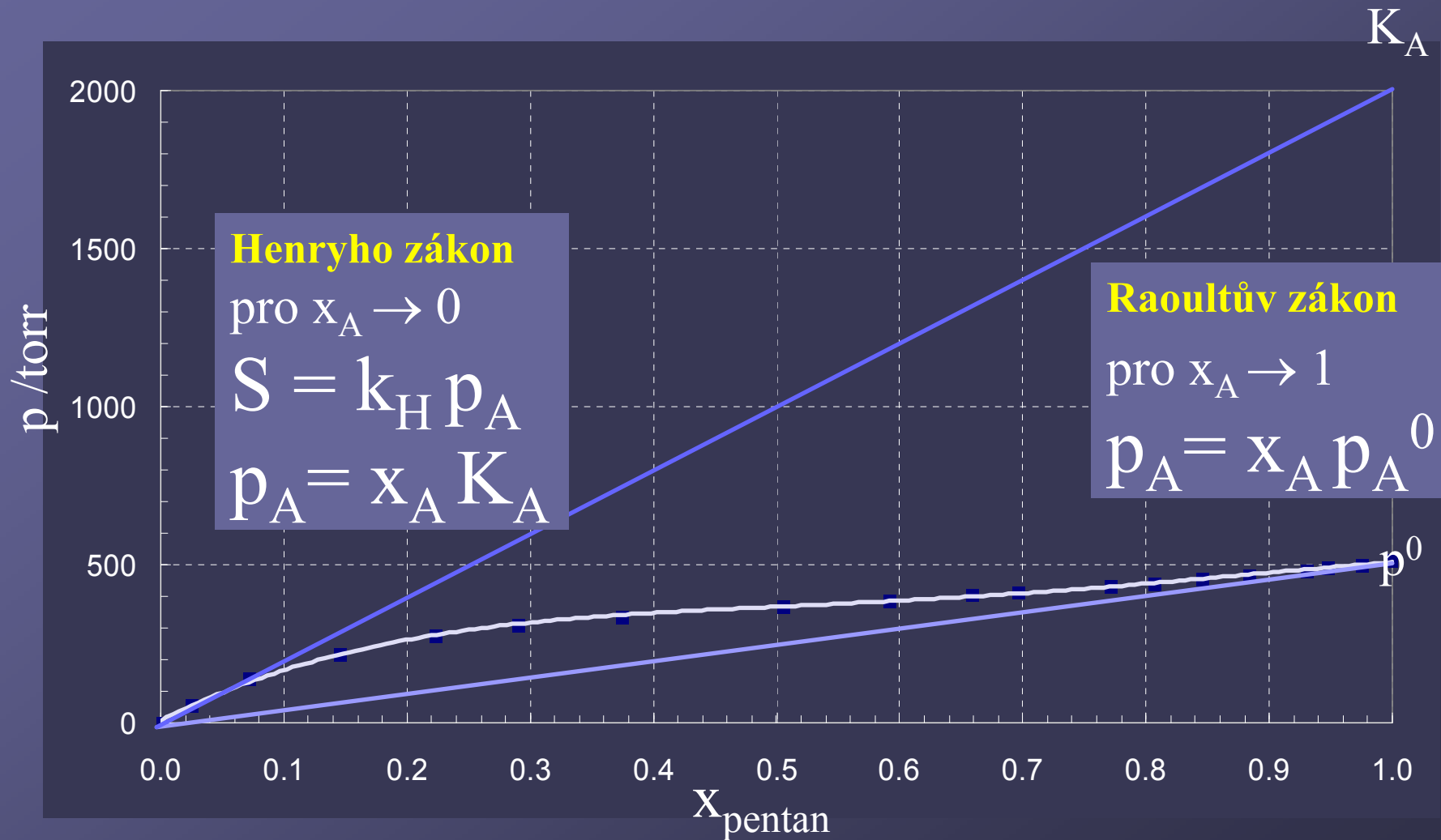
Celkový tlak ethylesteru a anhydridu kys. octové



n-Pentan v methylesteru kys. octové



Raoultův a Henryho zákon



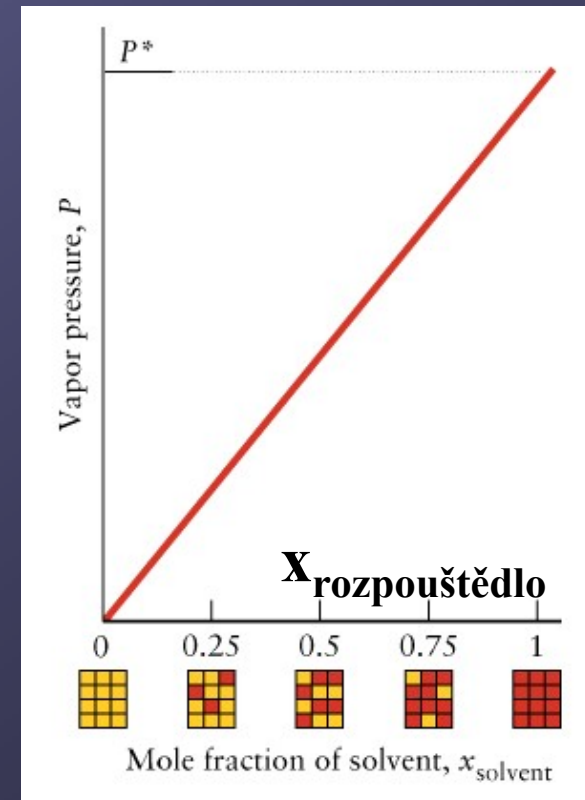
Raoultův zákon

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

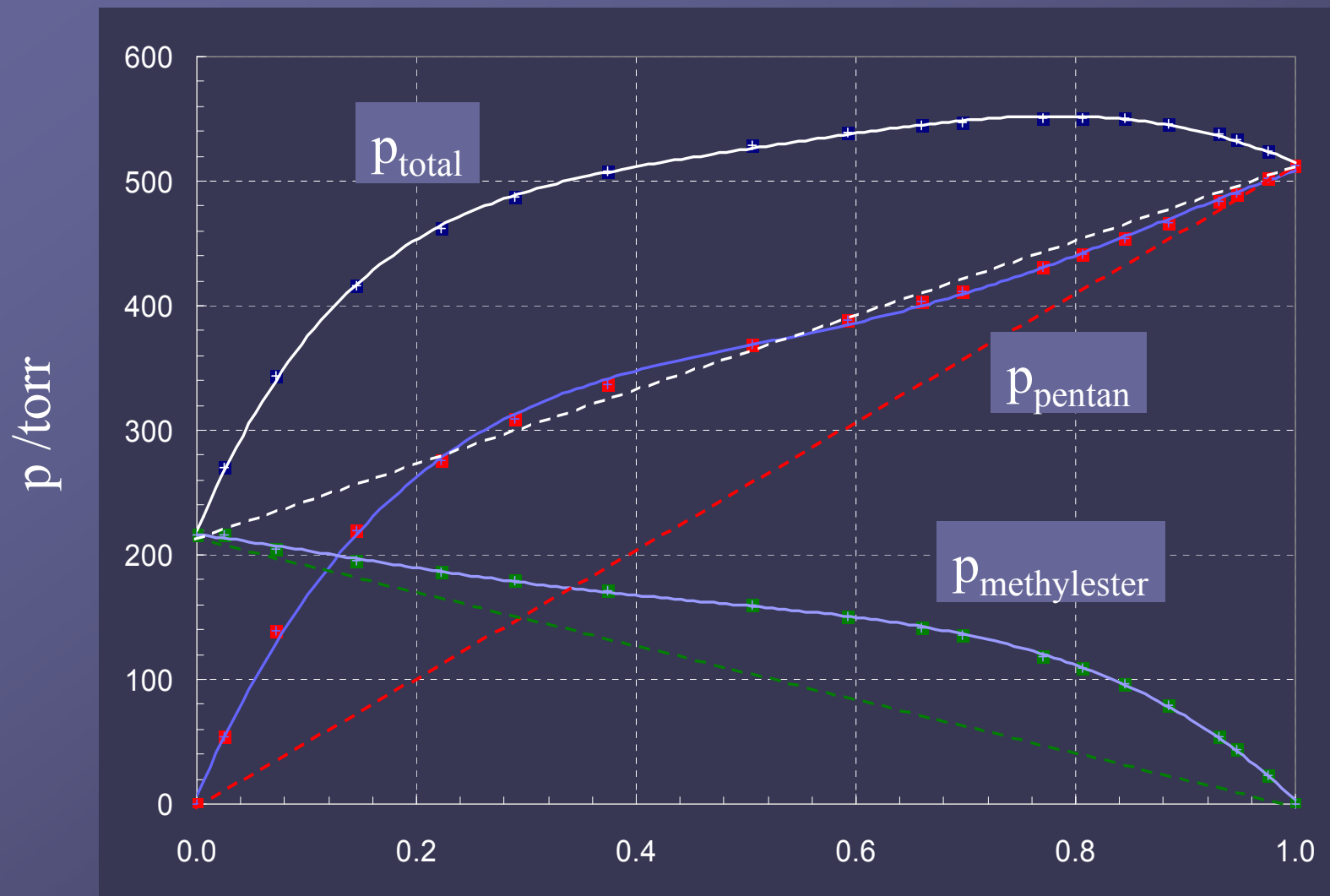
Molární rozpustnost je úměrná parciálnímu tlaku složky nad roztokem. Tlak páry složky je úměrný molárnímu zlomku v roztoku.

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

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

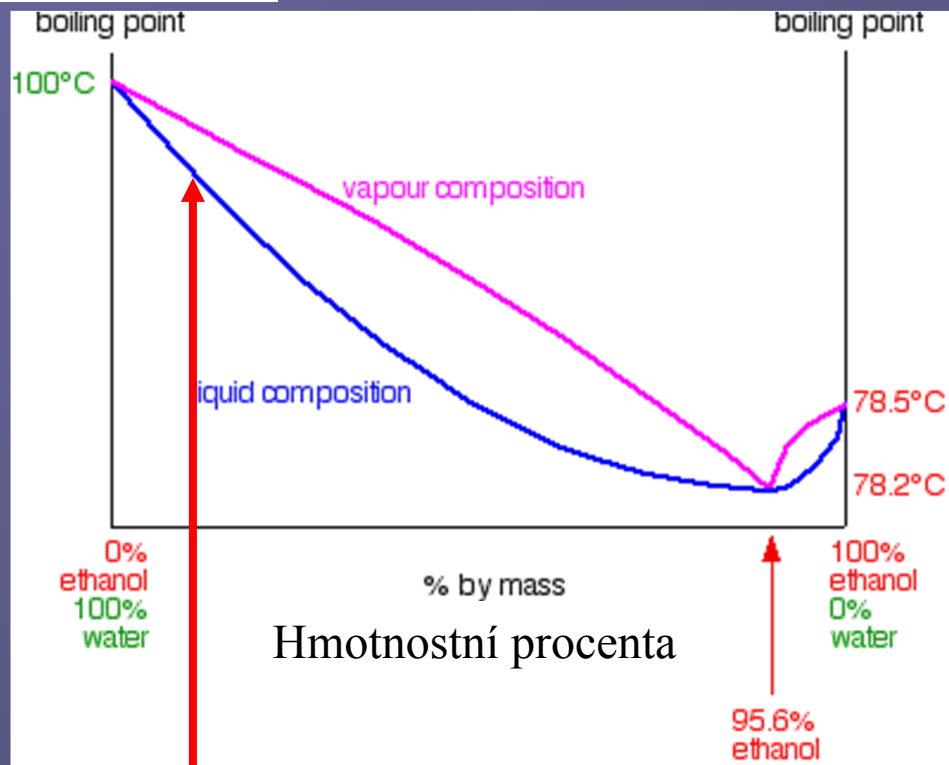


Izotermický $T = \text{konst.}$

X_{pentan}

Azeotropická směs s min. T_v (max. p)

teplota varu



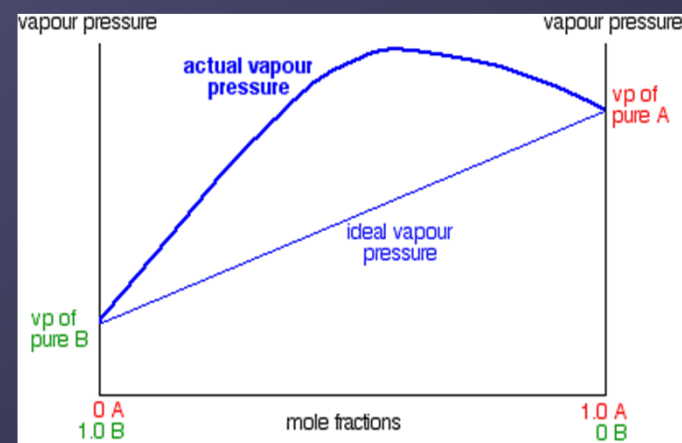
Frakční destilací lze získat ethanol max. 95.6% v destilátu a čistou vodu v destilačním zbytku

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

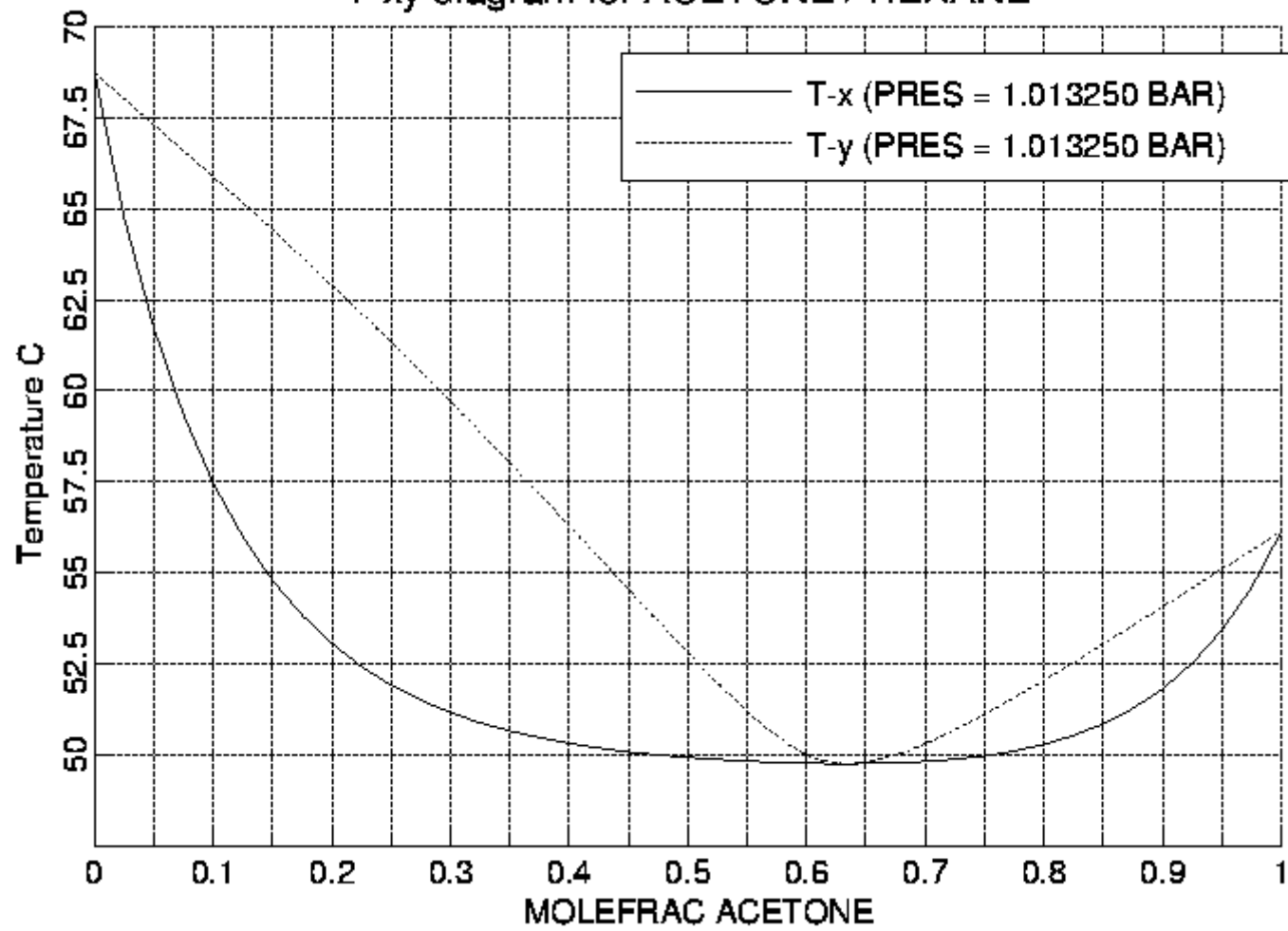


Frakční destilace



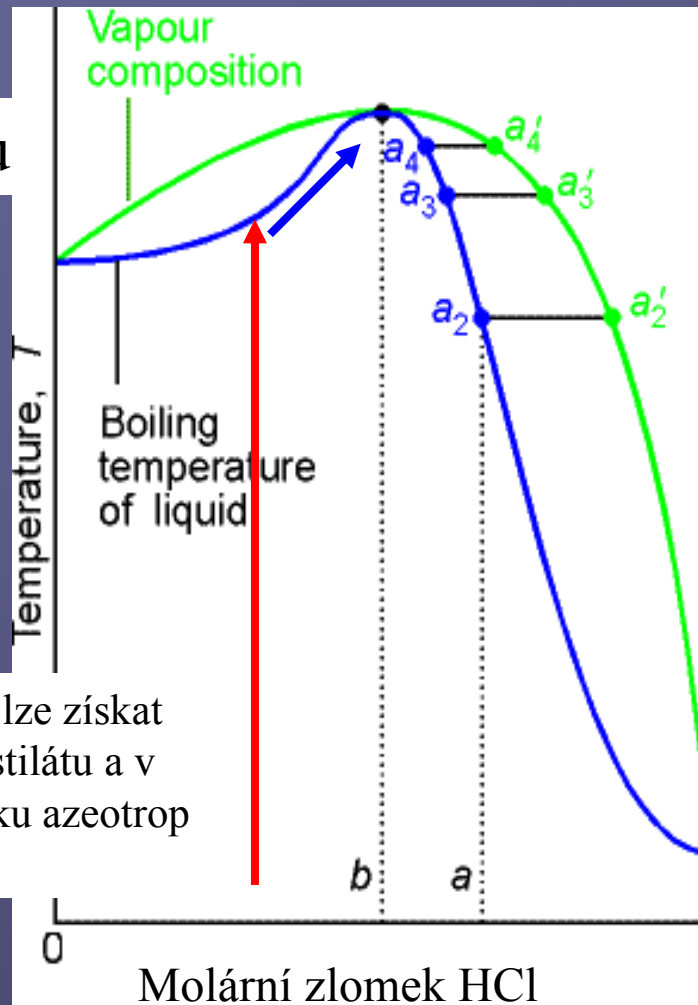
REAL HUTCHESON

T-xy diagram for ACETONE / HEXANE



Azeotropická směs s max. T_v (min. p)

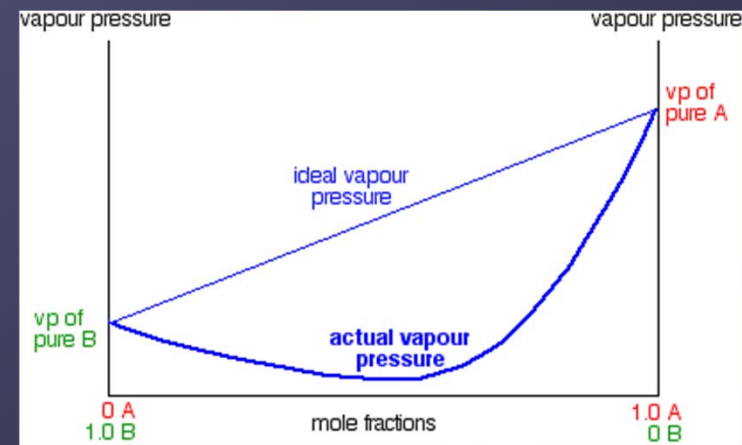
teplota varu



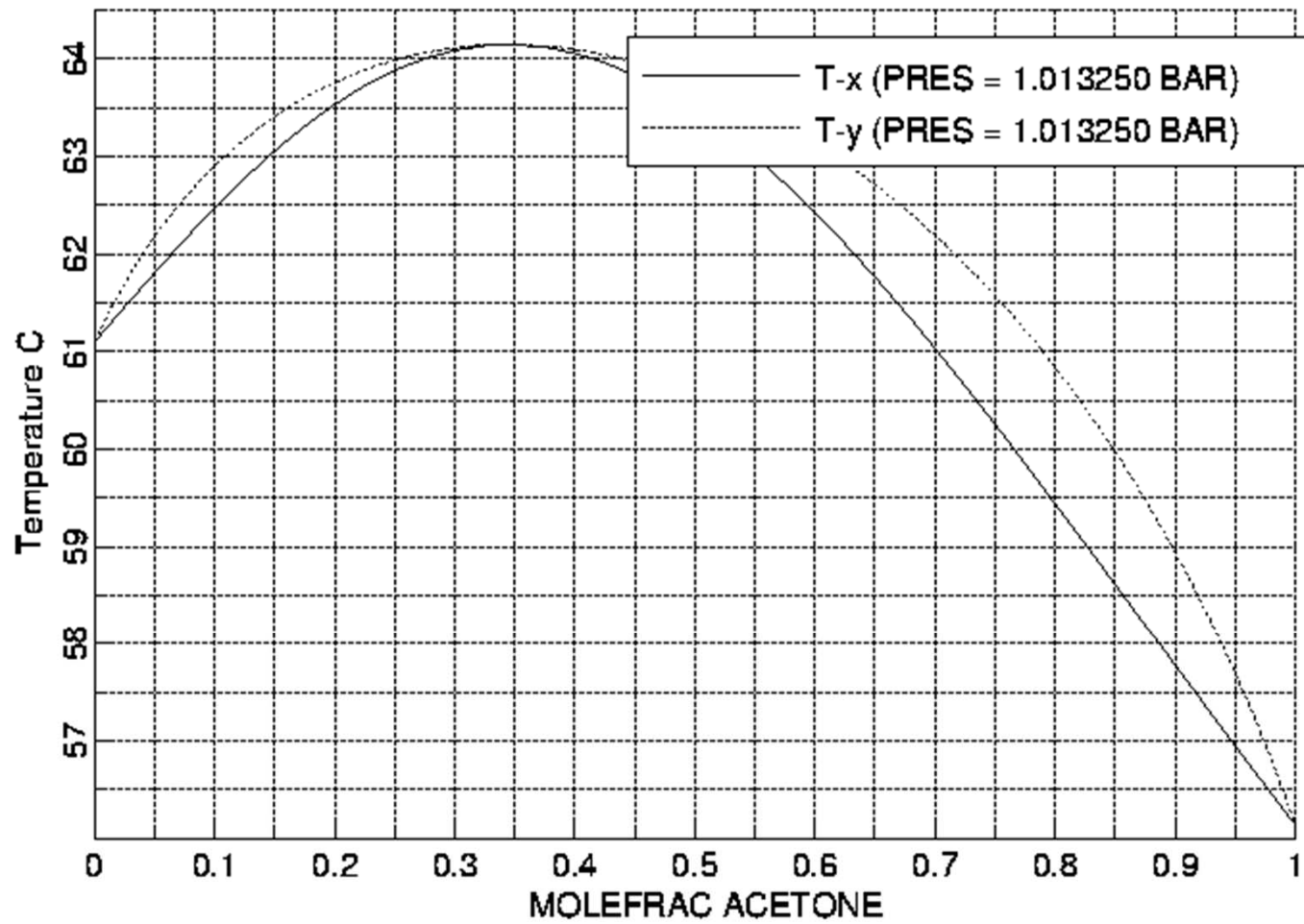
Frakční destilací lze získat čistou vodu v destilátu a v destilačním zbytku azeotrop HCl 20.2%

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



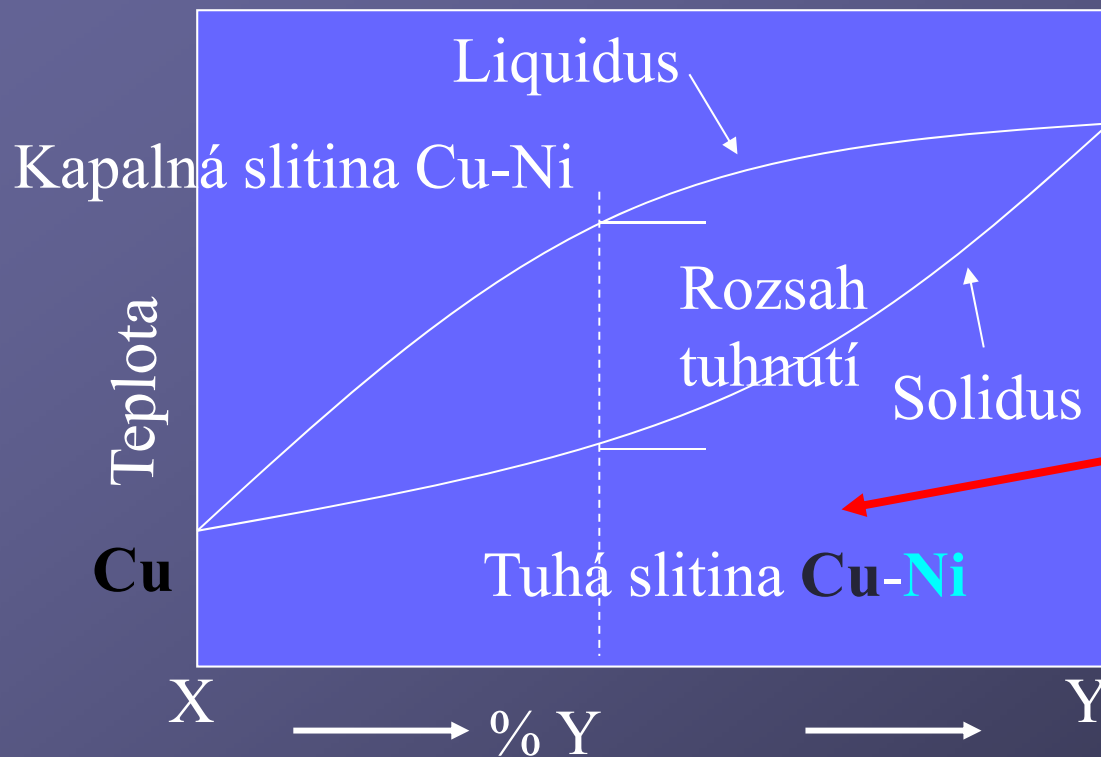
T-xy diagram for ACETONE / CHLOROFORM



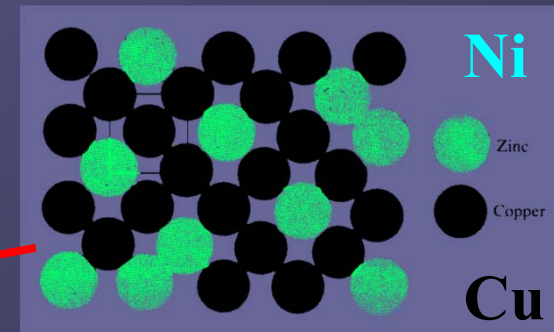
Dvě složky dokonale mísitelné v (l) i (s)

Izobarický: $p = \text{konst.}$

Substituční slitina Cu-Ni
Pevný roztok

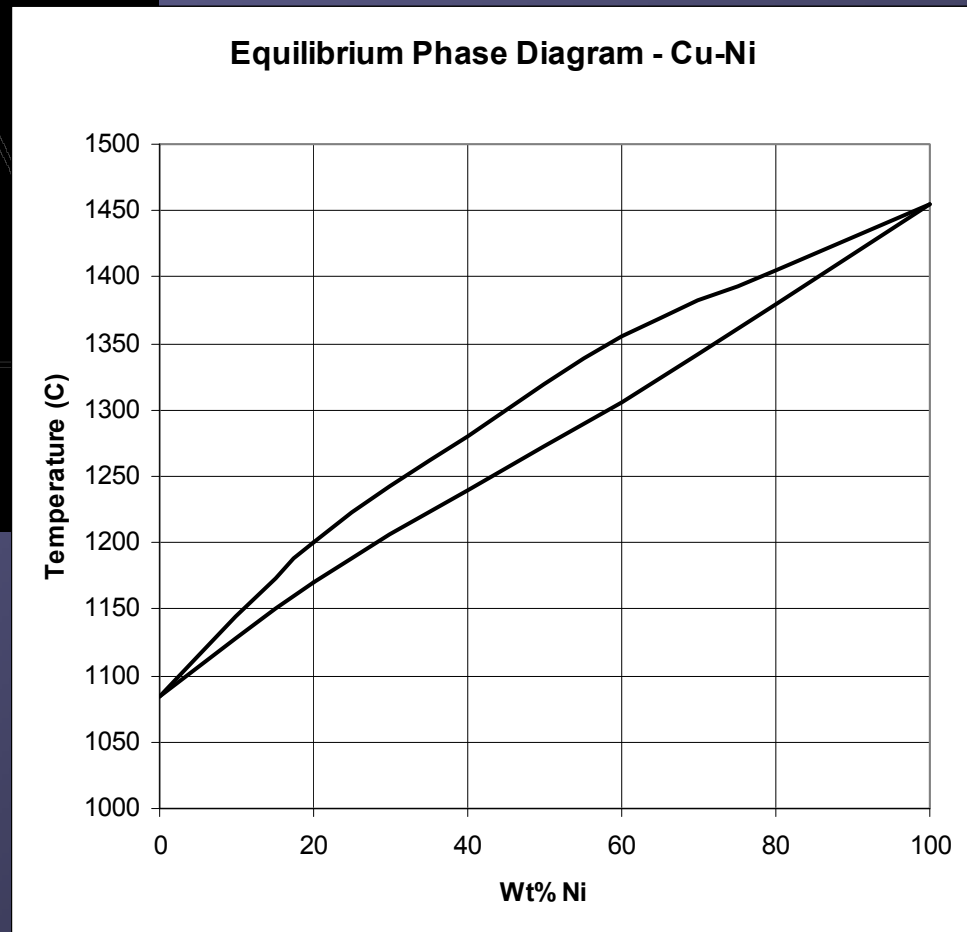
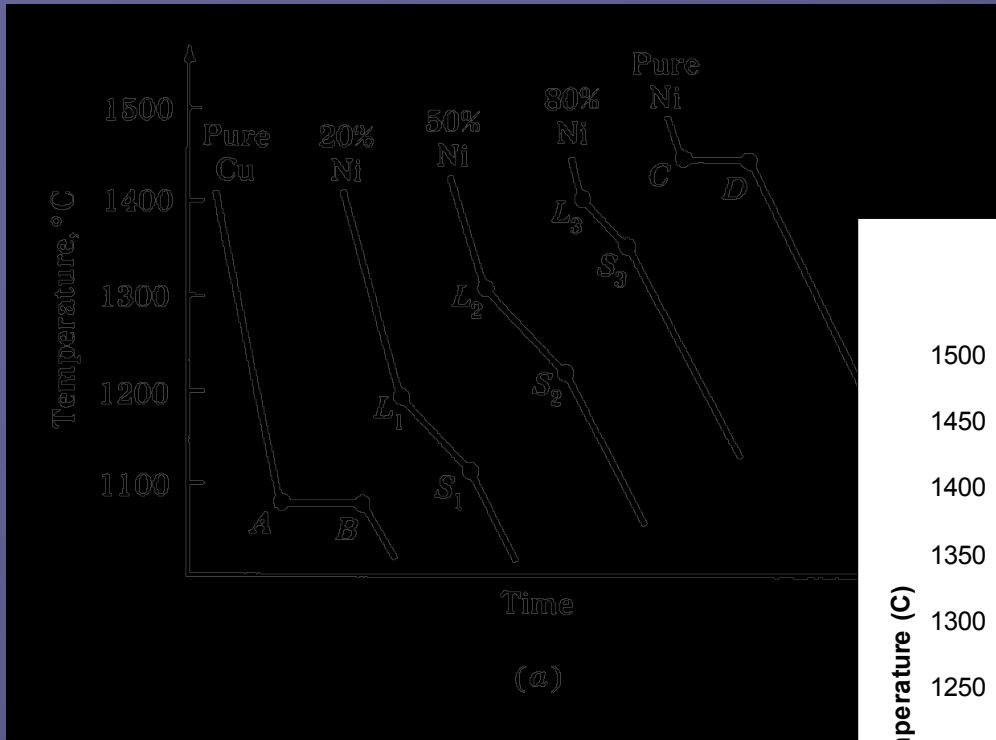


Ni – teplota tání



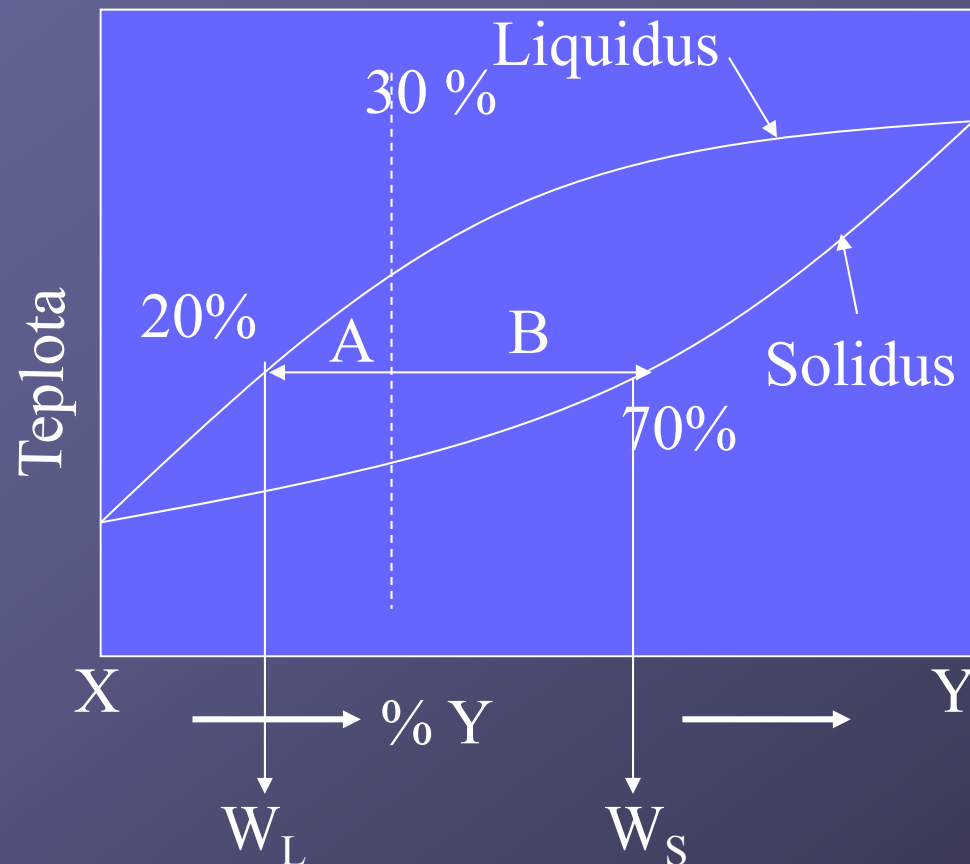
Poloměry $\pm 15\%$
Podobné elektronegativity
Podobné mocenství
Stejná krystalová struktura

Křivky tuhnutí slitiny Cu-Ni



Pákové pravidlo

Hmotnostní poměr kapalné a pevné fáze



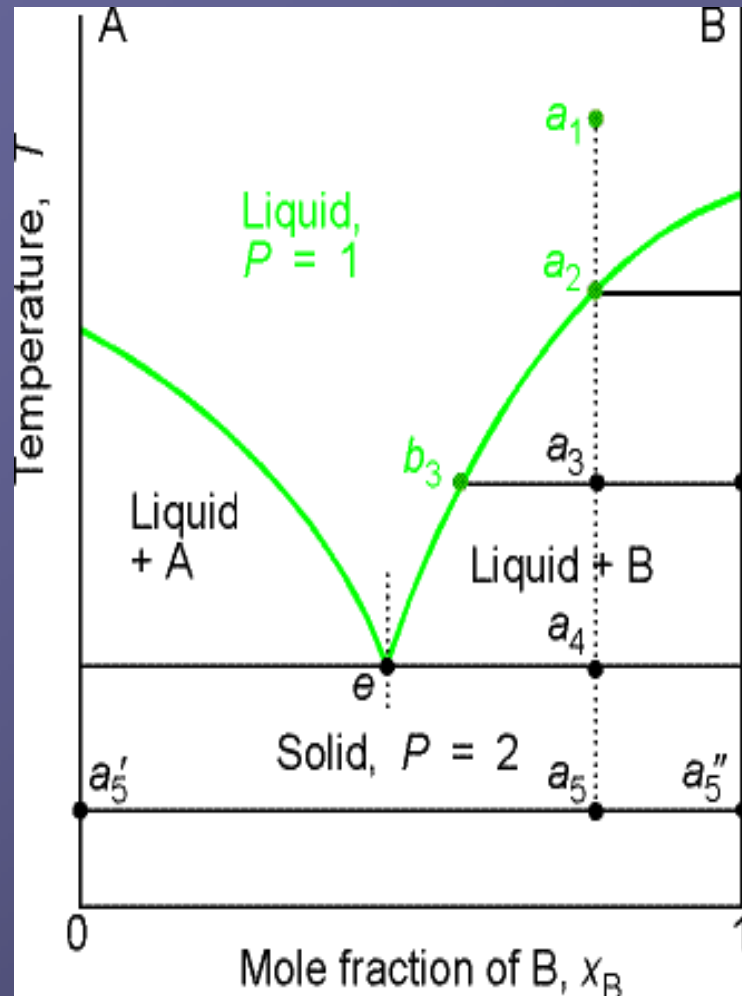
$$W_S = A / (A + B)$$

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

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

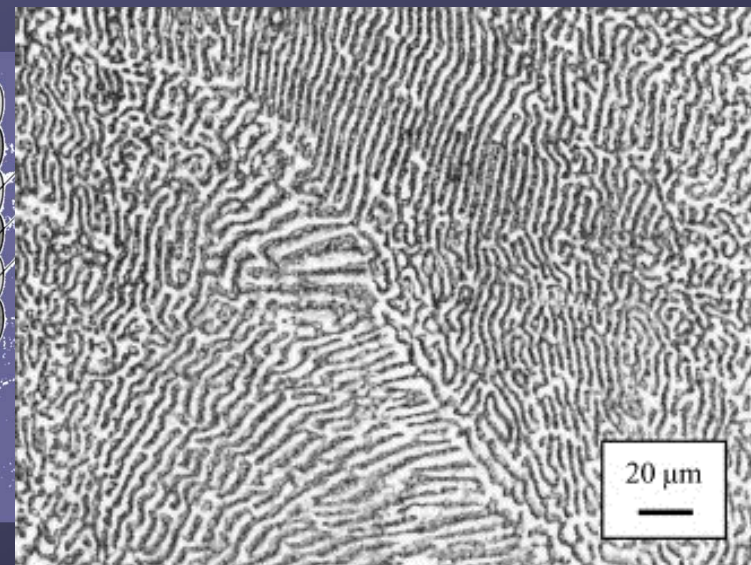
$$\%W_L = \frac{70 - 30}{70 - 20} * 100$$

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



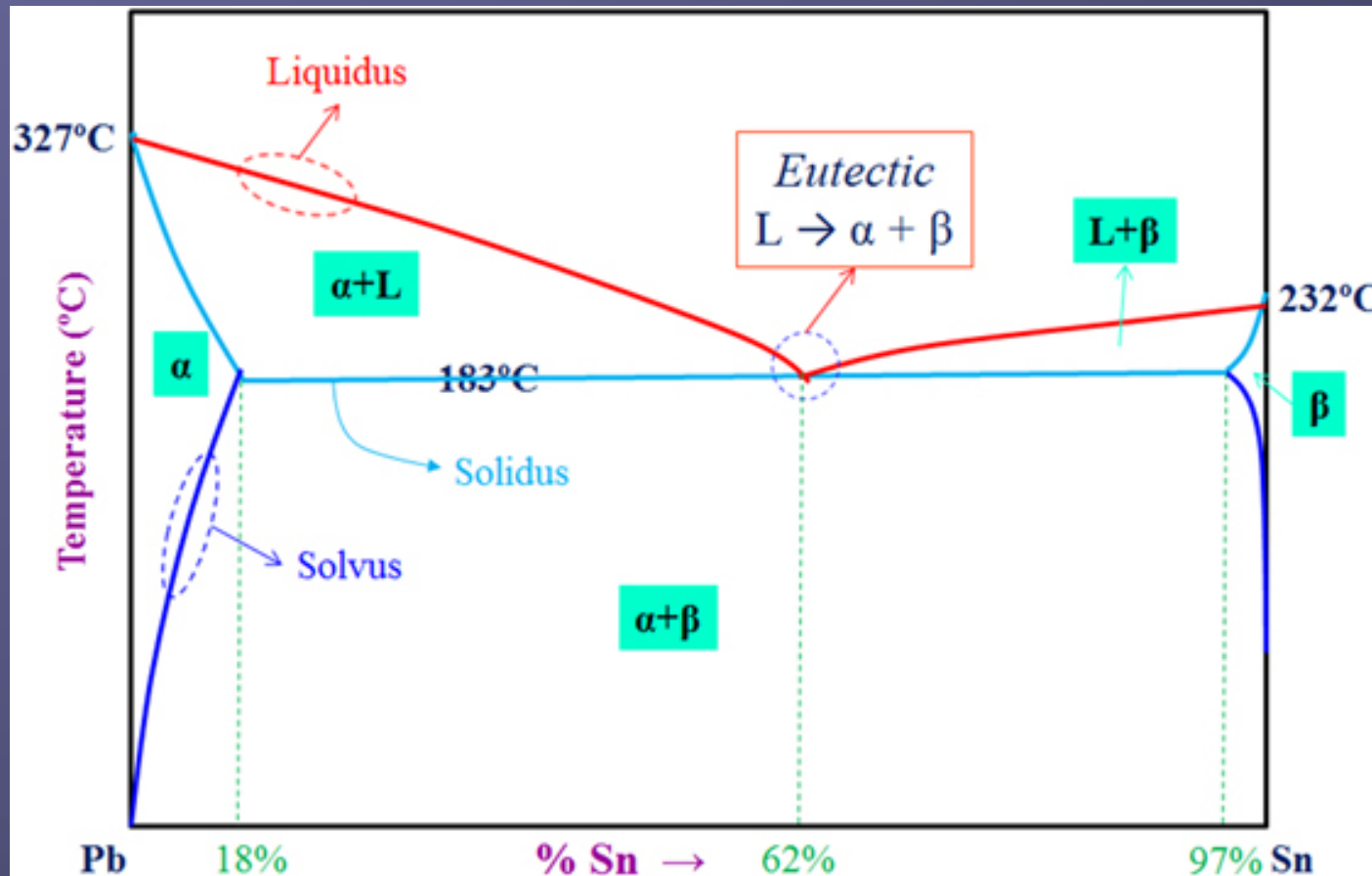
Eutektikum

Při eutektickém složení taje směs při nejnižší teplotě přímo na kapalinu

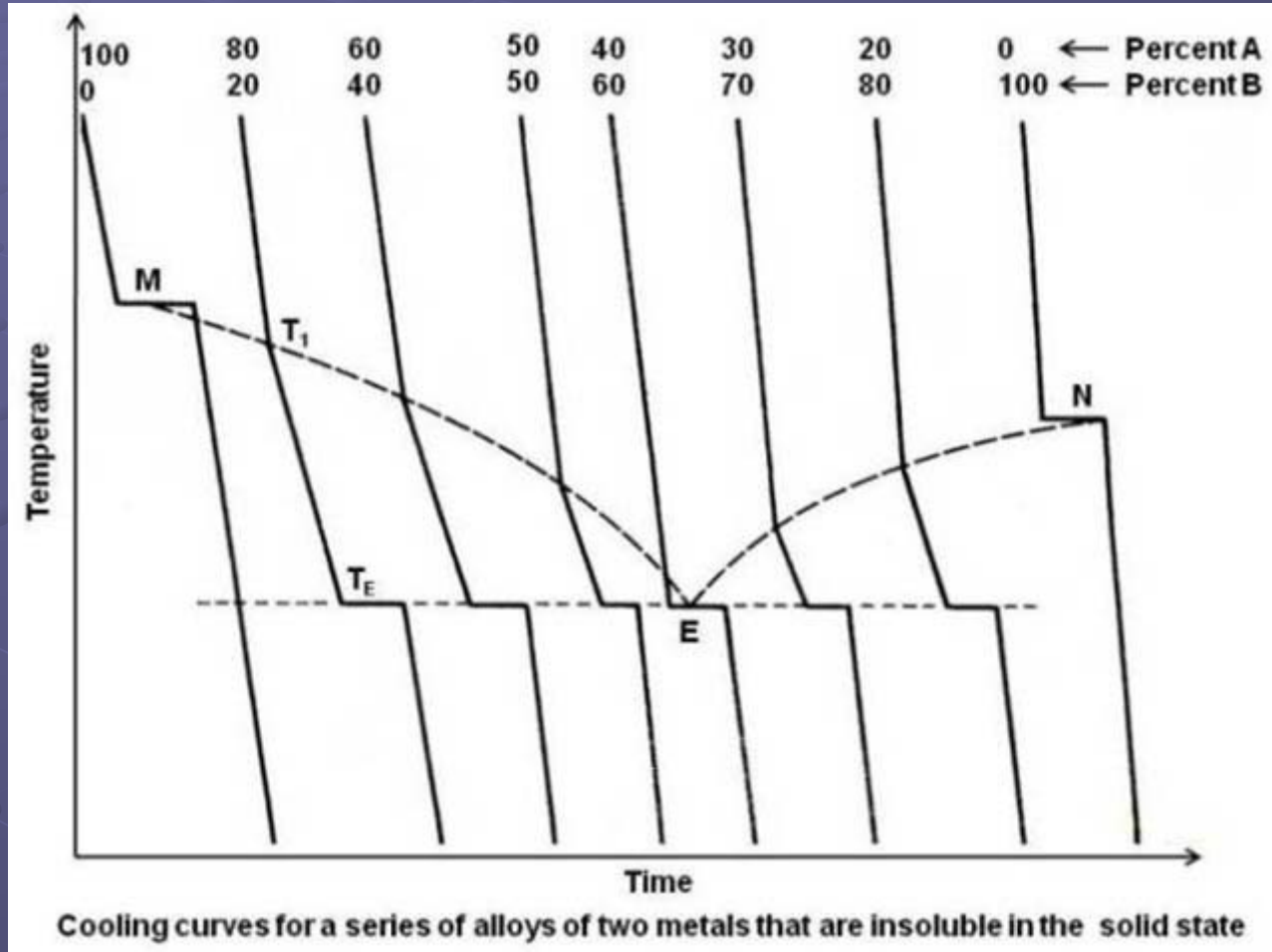


Pb-Sn pájka

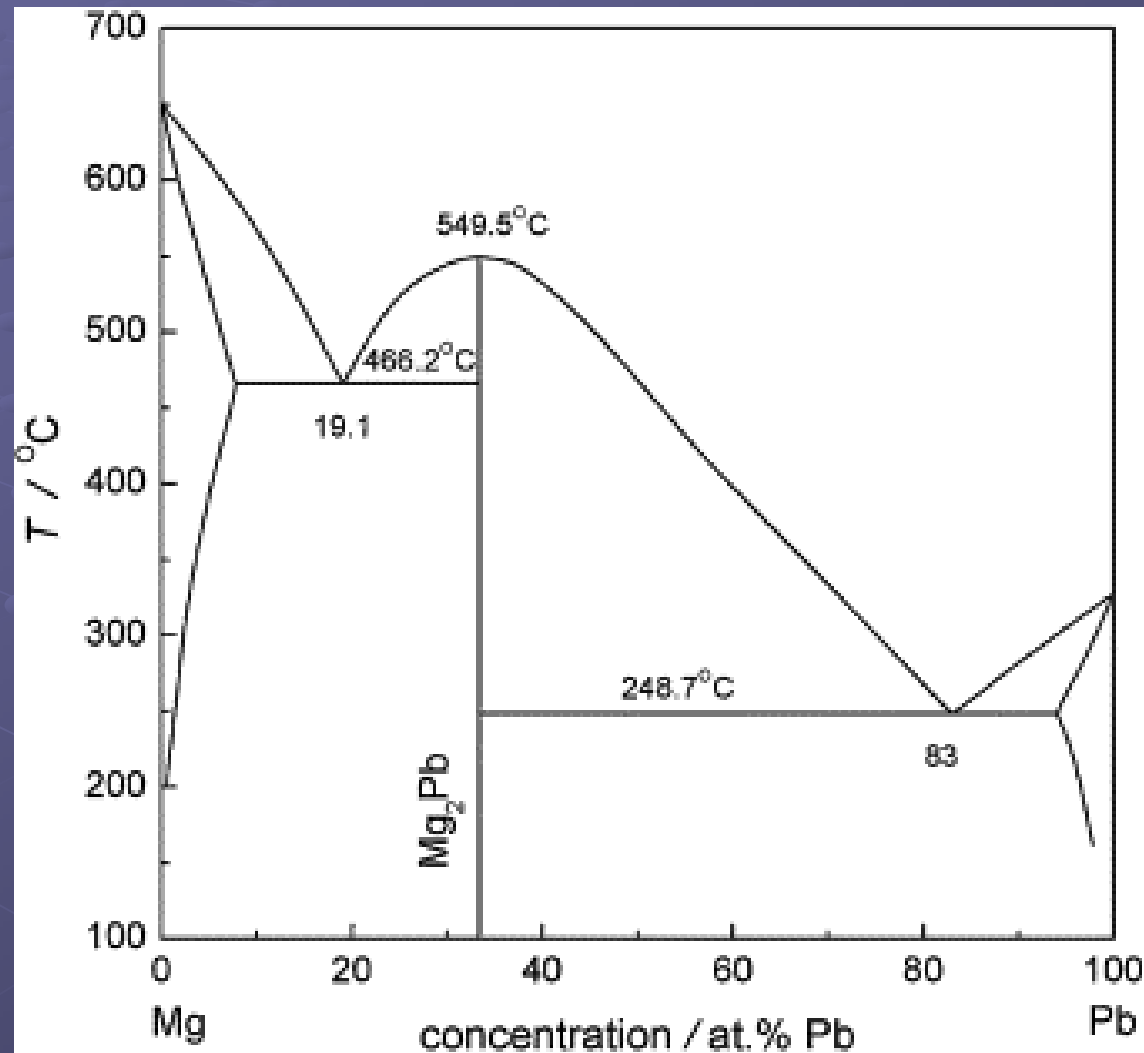
Pájka (Pb 38%) taje při 183 °C
cín 232 °C a olovo 327 °C



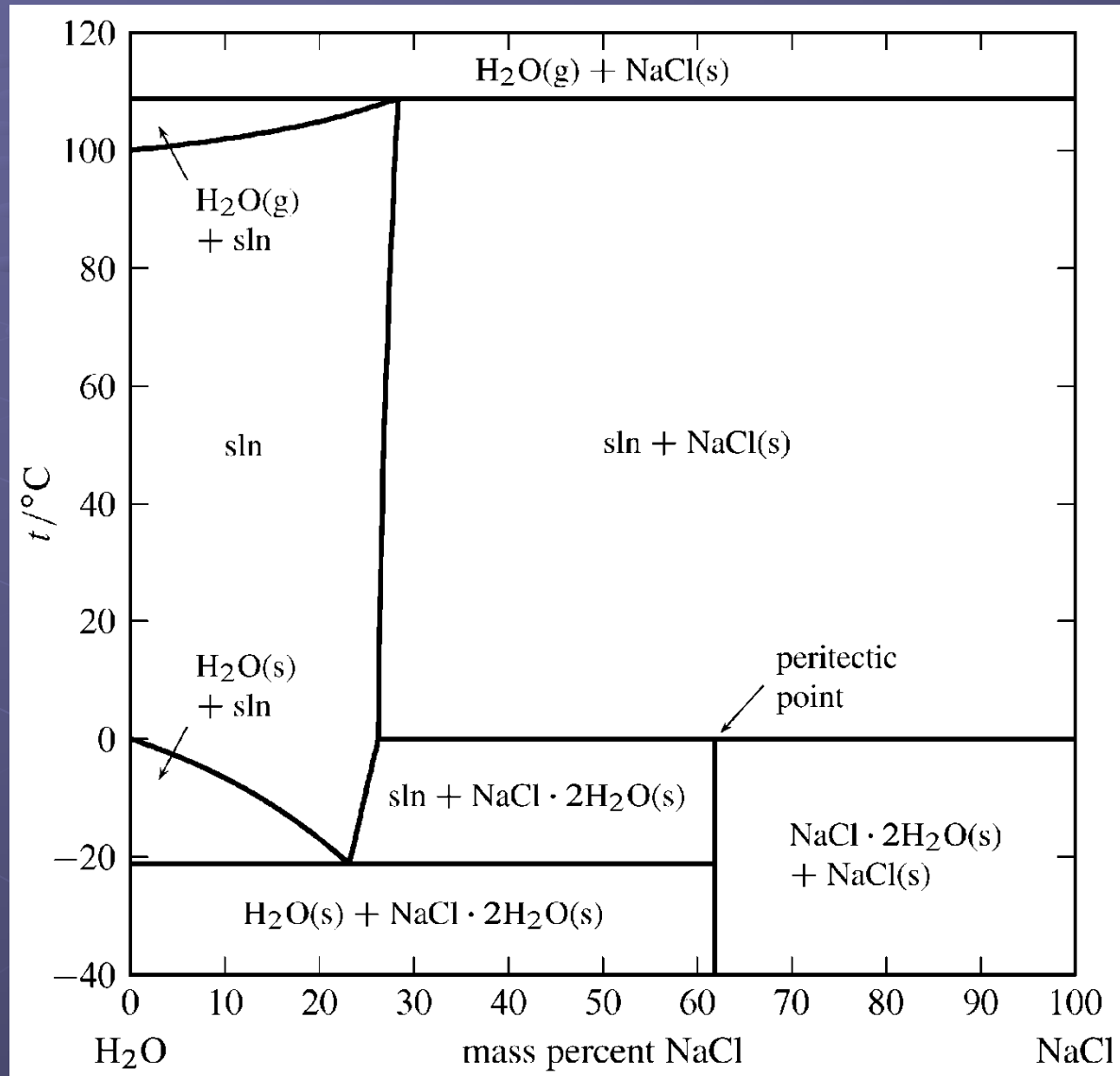
Termická analýza eutektika

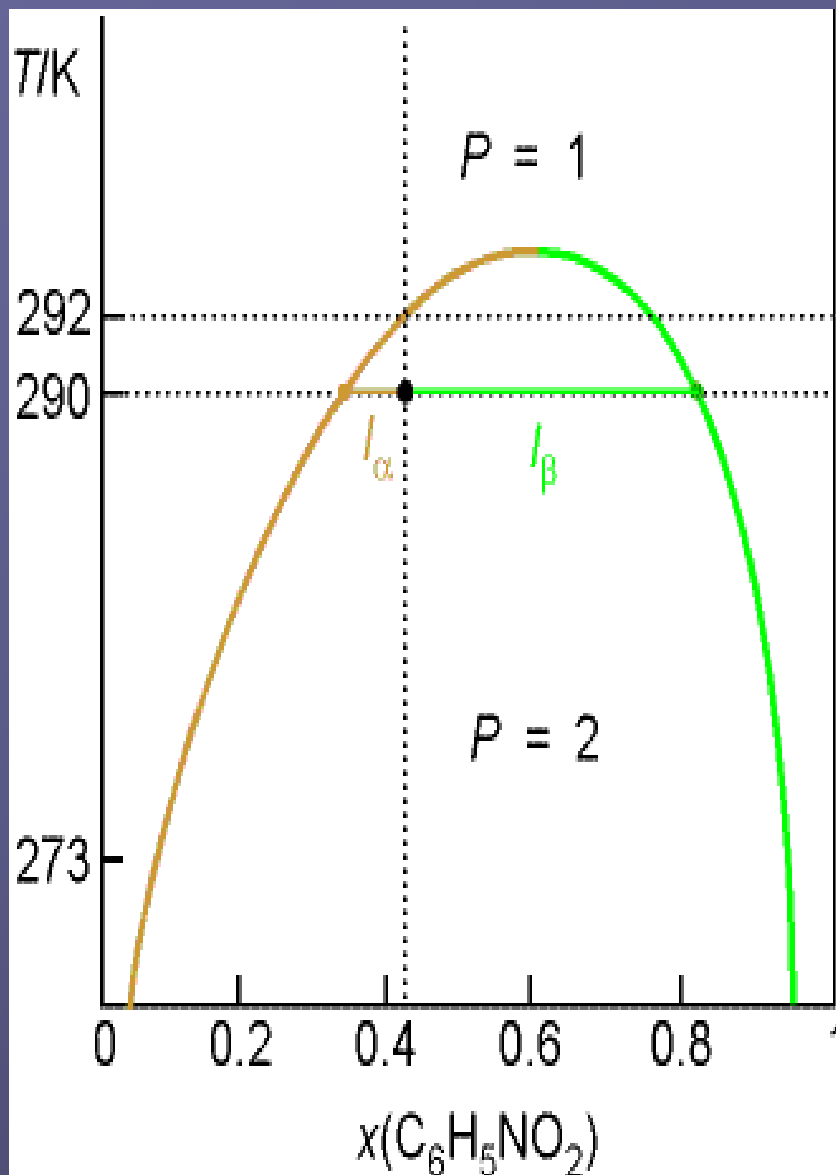


Fázový diagram intermetalické sloučeniny



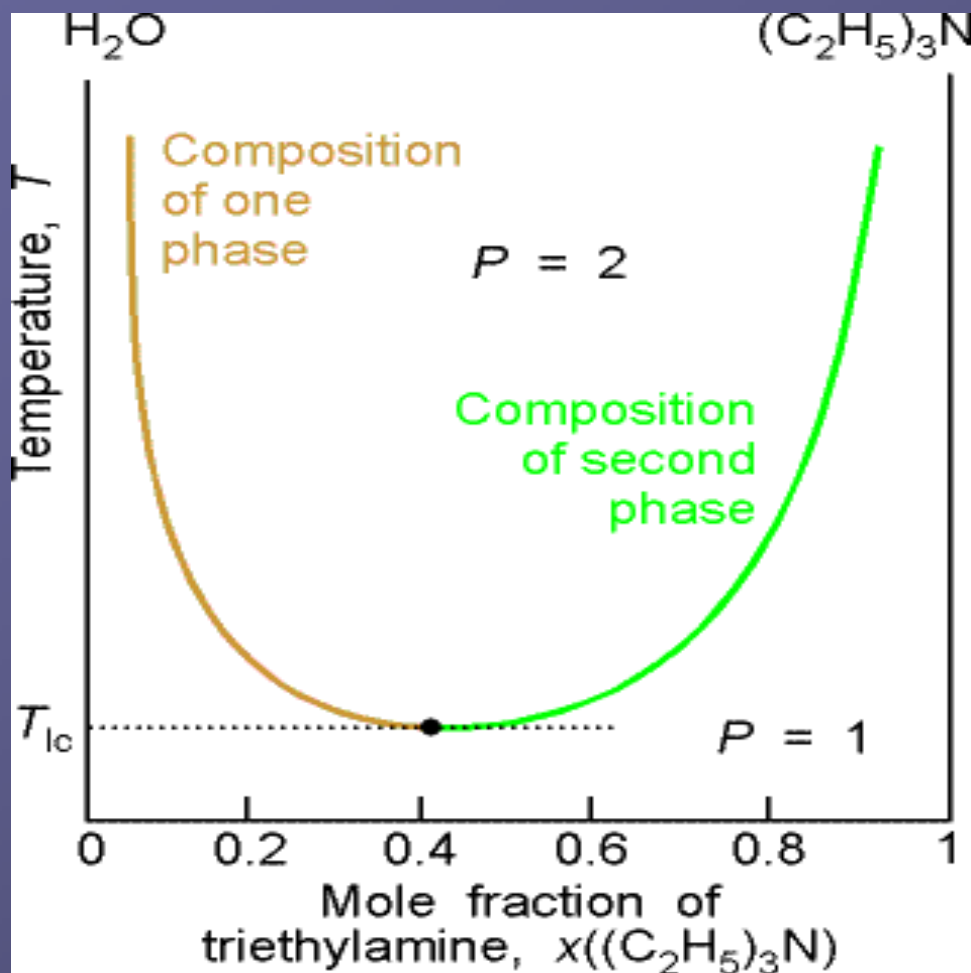
Fázový diagram sůl - voda





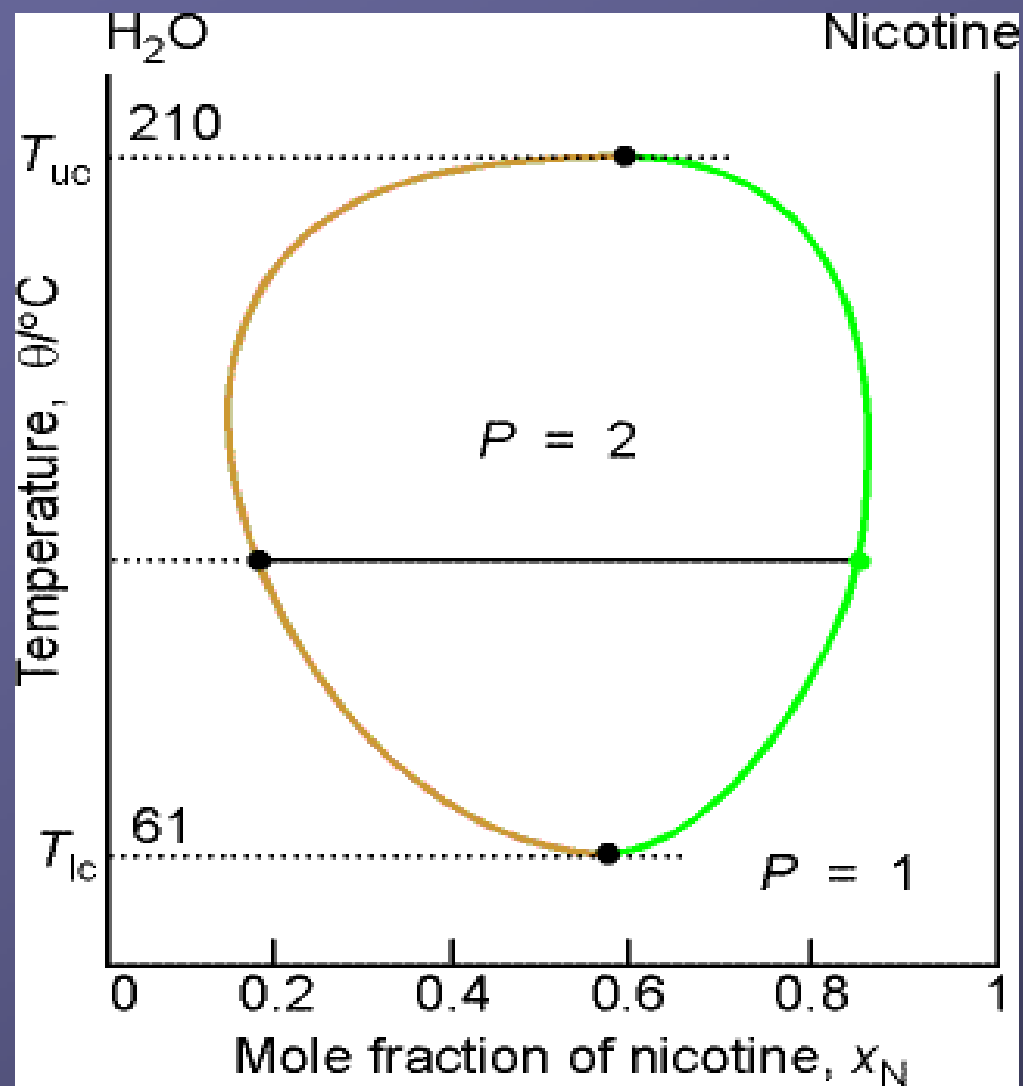
Omezeně mísitelné kapaliny
Hexan- nitrobenzen

Horní kritická teplota



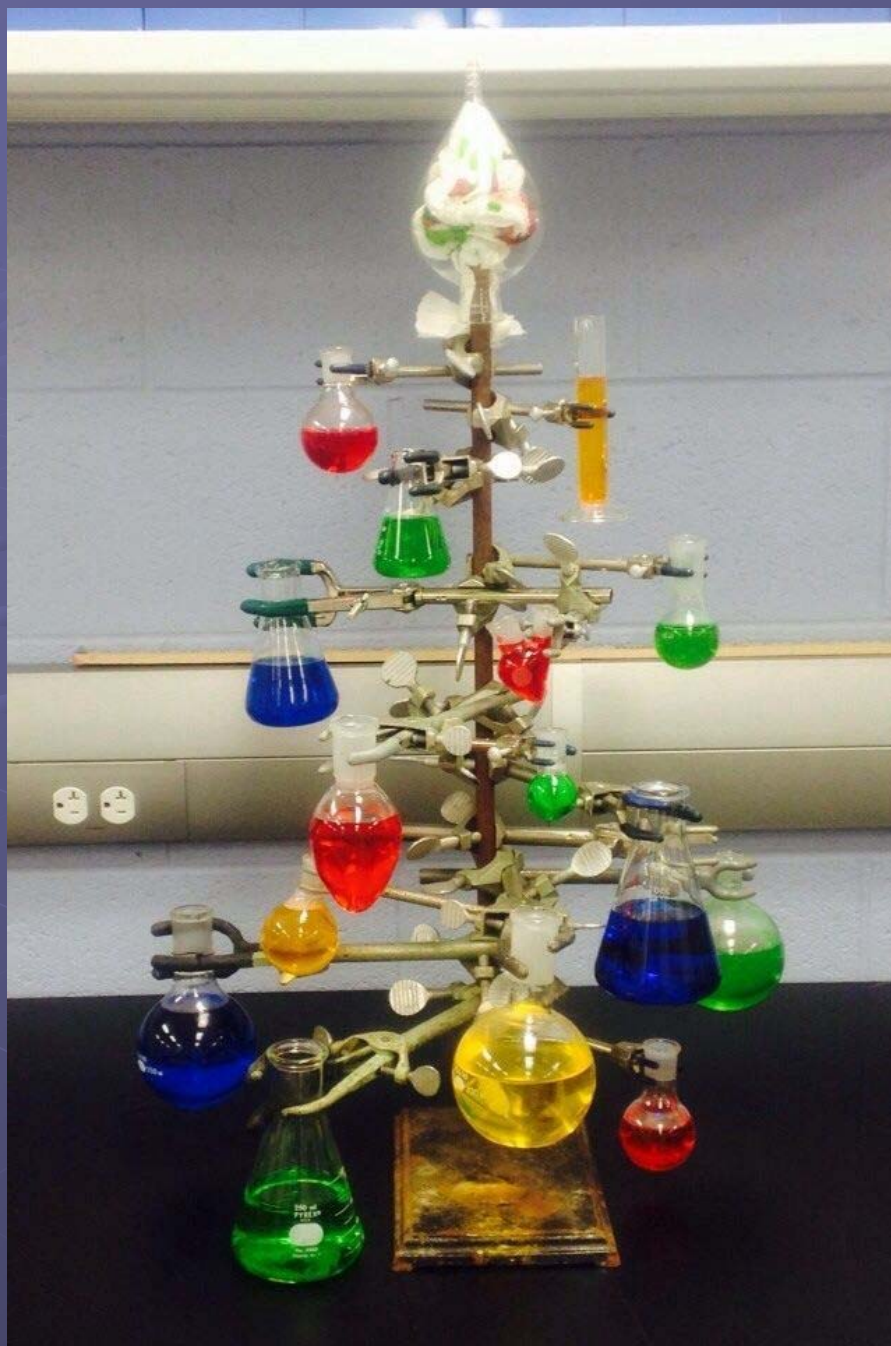
Omezeně mísitelné kapaliny
Voda - triethylamin

Dolní kritická teplota



Omezeně mísitelné kapaliny
Voda - nikotin

Dolní a horní kritická teplota



1 H Hydrogen 1.008																											
2 He Helium 4.003				3 Li Lithium 6.941																							
4 Be Beryllium 9.012				5 B Boron 10.811				6 C Carbon 12.011																			
7 N Nitrogen 14.007				8 O Oxygen 15.999				9 F Fluorine 18.998				10 Ne Neon 20.180															
11 Na Sodium 22.990			12 Mg Magnesium 24.305			13 Al Aluminum 26.982			14 Si Silicon 28.086			15 P Phosphorus 30.974															
16 S Sulfur 32.066		17 Cl Chlorine 35.453		18 Ar Argon 39.948		19 K Potassium 39.098		20 Ca Calcium 40.078		21 Sc Scandium 44.956																	
22 Ti Titanium 47.88		23 V Vanadium 50.942		24 Cr Chromium 51.996		25 Mn Manganese 54.938		26 Fe Iron 55.847		27 Co Cobalt 58.933		28 Ni Nickel 58.693															
29 Cu Copper 63.546		30 Zn Zinc 65.39		31 Ga Gallium 69.723		32 Ge Germanium 72.61		33 As Arsenic 74.922		34 Se Selenium 78.09		35 Br Bromine 79.904		36 Kr Krypton 84.80													
37 Rb Rubidium 84.468		38 Sr Strontium 87.62		39 Y Yttrium 88.906		40 Zr Zirconium 91.224		41 Nb Niobium 92.906		42 Mo Molybdenum 95.94		43 Tc Technetium 98.907		44 Ru Ruthenium 101.07		45 Rh Rhodium 102.906											
46 Pd Palladium 106.42		47 Ag Silver 107.868		48 Cd Cadmium 112.411		49 In Indium 114.818		50 Sn Tin 118.71		51 Sb Antimony 121.760		52 Te Tellurium 127.6		53 I Iodine 126.904		54 Xe Xenon 131.29		55 Cs Cesium 132.905									
56 Ba Barium 137.327		57 La Lanthanum 138.905		58 Ce Cerium 140.115		59 Pr Praseodymium 140.909		60 Nd Neodymium 144.24		61 Pm Promethium 144.913		62 Sm Samarium 150.36		63 Eu Europium 151.966		64 Gd Gadolinium 157.25		65 Tb Terbium 158.925		66 Dy Dysprosium 162.50							
67 Ho Holmium 164.930		68 Er Erbium 167.26		69 Tm Thulium 168.934		70 Yb Ytterbium 173.04		71 Lu Lutetium 174.967		72 Hf Hafnium 178.49		73 Ta Tantalum 180.948		74 W Tungsten 183.85		75 Re Rhenium 186.207		76 Os Osmium 190.23		77 Ir Iridium 192.22		78 Pt Platinum 195.08					
79 Au Gold 196.967		80 Hg Mercury 200.59		81 Tl Thallium 204.383		82 Pb Lead 207.2		83 Bi Bismuth 208.980		84 Po Polonium [209]		85 At Astatine [209]		86 Rn Radon [222]		87 Fr Francium [223]		88 Ra Radium [226]		89 Ac Actinium [227]		90 Th Thorium 232.038		91 Pa Protactinium 231.036			
92 U Uranium 238.029		93 Np Neptunium 237.048		94 Pu Plutonium 244.064		95 Am Americium 243.061		96 Cm Curium 247.070		97 Bk Berkelium 247.070		98 Cf Californium [251]		99 Es Einsteinium [252]		100 Fm Fermium [257]		101 Md Mendelevium [258]		102 No Nobelium [259]		103 Lr Lawrencium [262]		104 Rf Rutherfordium [261]		105 Db Dubnium [262]	
106 Sg Seaborgium [266]				107 Bh Bohrium [264]				108 Hs Hassium [269]																			
109 Mt Meitnerium [268]				110 Ds Darmstadtium [269]				111 Rg Roentgenium [272]																			
112 Cn Copernicium [277]		113 Uut Ununtrium unknown		114 Fl Flerovium [289]		115 Uup Ununpentium unknown		116 Lv Livermorium [293]		117 Uus Ununseptium unknown		118 Uuo Ununoctium unknown															