

2. Fázové diagramy dvousložkových systémů

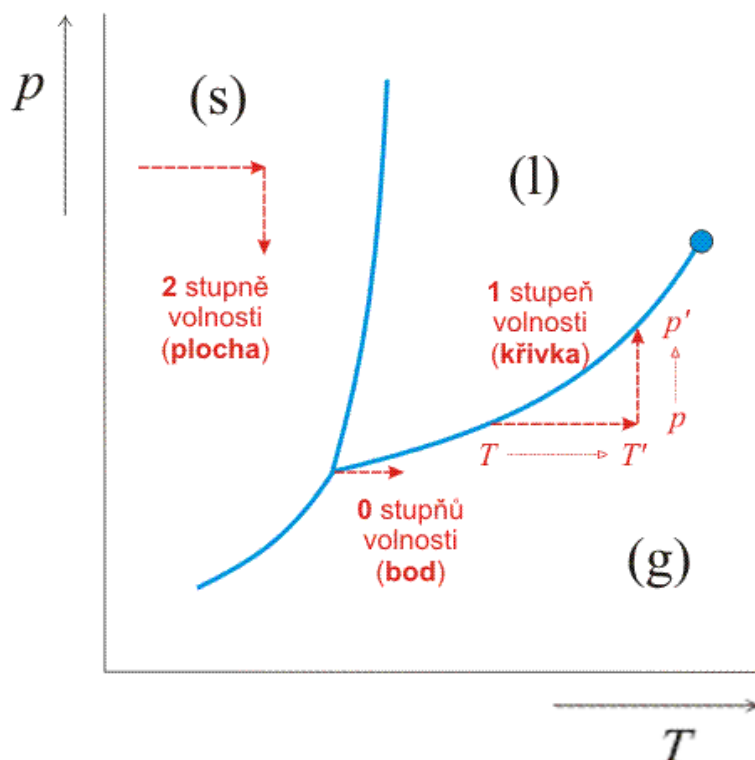
Fáze, složky a stupně volnosti

Část systému se stejným chemickým složením a fyzikálními vlastnostmi ohraničenou rozhraním, na kterém se tyto vlastnosti skokově mění, nazýváme **fáze**. Různými fázemi jsou tedy například pevné, kapalné a plynné skupenství téže látky nebo různá forma pevného skupenství téže látky, například bílý, červený a černý fosfor. Jednou fází je však i směs více plynů, směs neomezeně mísitelných kapalin, roztok iontové sloučeniny v polárním rozpouštědle nebo slitina mísitelných kovů.

Při určitých hodnotách teploty a tlaku pak dochází k přeměně jedné fáze na jinou neboli k **fázovému přechodu**. Za těchto podmínek se daná látka současně nachází v obou fázích. Chemické potenciály dané látky v obou fázích se navzájem rovnají. Tvrdíme, že obě fáze jsou v rovnováze. Při dané hodnotě tlaku k fázovému přechodu dochází při charakteristické teplotě, kterou nazýváme **teplota přechodu** T_{trs} . Teplotou přechodu je tedy například i **teplota varu** T_b (přechod z kapalné do plynné fáze a naopak) a **teplota tání** T_m (přechod z pevné do kapalné fáze a naopak).

Látky tvořící systém nazýváme **složky**.

Diagram, který znázorňuje, kdy je daná fáze termodynamicky stabilní, nazýváme **fázový diagram**. U čistých látek se uvádí v souřadnicích tlaku a teploty. Ze zkušenosti víme, že při vysokých teplotách a nízkých tlacích se látky nacházejí ve skupenství plynném, při nízkých teplotách a vysokých tlacích naopak ve skupenství pevném a v oblasti teplot a tlaků mezi plynným a pevným skupenstvím ve skupenství kapalném. Oblasti stability jednotlivých fází jsou ve fázových diagramech odděleny křivkami, jejichž body odpovídají hodnotám teploty a tlaku, při nichž dochází k fázovým přechodům. Fázový diagram čisté látky pak odpovídá následujícímu obrázku:



Proměnné, které můžeme libovolně měnit, aniž bychom změnili počet fází v systému, nazýváme **stupně volnosti**. Nachází-li se čistá látka v jednom skupenství (fázi), tj. ve stavu odpovídajícím v uvedeném fázovém digramu libovolnému bodu na plochách oddělených křivkami, můžeme, aniž bychom počet fází změnili, do určité hodnoty nezávisle měnit teplotu i tlak. Takový systém má tedy dva stupně volnosti a nazýváme jej **bivariantní**. Nachází-li se však čistá látka ve stavu, kdy jsou dvě fáze v rovnováze, tj. ve stavu odpovídajícím v uvedeném fázovém digramu libovolnému bodu na křivkách, samotná změna teploty nebo samotná změna tlaku nutně povede ke stavu, kdy se daná látka nachází jen v jednom skupenství (fázi). Jedna ze dvou přítomných fází tedy zmizí. Pokud tedy chceme, aby počet fází zůstal roven dvěma, musí se spolu s teplotou (tlakem) změnit i hodnota tlaku (teploty). Zatímco první proměnná se *může* měnit libovolně, druhá proměnná se *musí* změnit jen jediným způsobem, a to tak, aby počet fází zůstal roven dvěma. Takový systém má tedy jen jeden stupeň volnosti a nazýváme jej **univariantní**. Poslední případ je stav, kdy se čistá látka nachází ve stavu, kdy jsou v rovnováze všechny tři skupenství, tj. ve stavu odpovídajícím bodu uvedeného fázového digramu, ve kterém se potkávají všechny tři křivky. V takovém případě nelze měnit ani teplotu ani tlak, aniž bychom se dostali do stavu, kdy se daná látka nachází jen v jednom skupenství (fázi). Takový systém tedy nemá žádný stupeň volnosti a nazýváme jej **nulvariantní**.

Nyní uvažujme systém o C složkách a P fázích. Stav takového systému nezávisí jen na teplotě a tlaku, ale i na koncentraci jednotlivých složek. Kromě teploty a tlaku tedy v každé fázi musíme znát také molární zlomky $C - 1$ složek. Nepotřebujeme znát molární zlomky všech C složek, protože molární zlomek zbývajících složek jsme schopni dopočítat (je to zbytek do 1). V P fázích tedy potřebujeme znát $P(C - 1)$ molárních zlomků. Těchto $P(C - 1)$ molárních zlomků představuje dalších $P(C - 1)$ stupňů volnosti. Společně s teplotou a tlakem je to tedy celkem $P(C - 1) + 2$ stupňů volnosti. Z textu v předchozím odstavci vyplývá, že jsou-li v rovnováze dvě fáze, ztratí systém jeden stupeň volnosti, jsou-li v rovnováze tři fáze, systém ztratí dva stupně volnosti atd. Je-li tedy v rovnováze P fází, ztratí systém pro každou složku $P - 1$ stupňů volnosti. Pro C složek tedy systém ztratí $C(P - 1)$ stupňů volnosti. Pro celkový počet stupňů volnosti v systému o C složkách a P fázích tedy platí

$$F = P(C - 1) + 2 - C(P - 1) = C - P + 2$$

Tento vztah se nazývá **Gibbsův zákon fází**.

Dvousložkové systémy

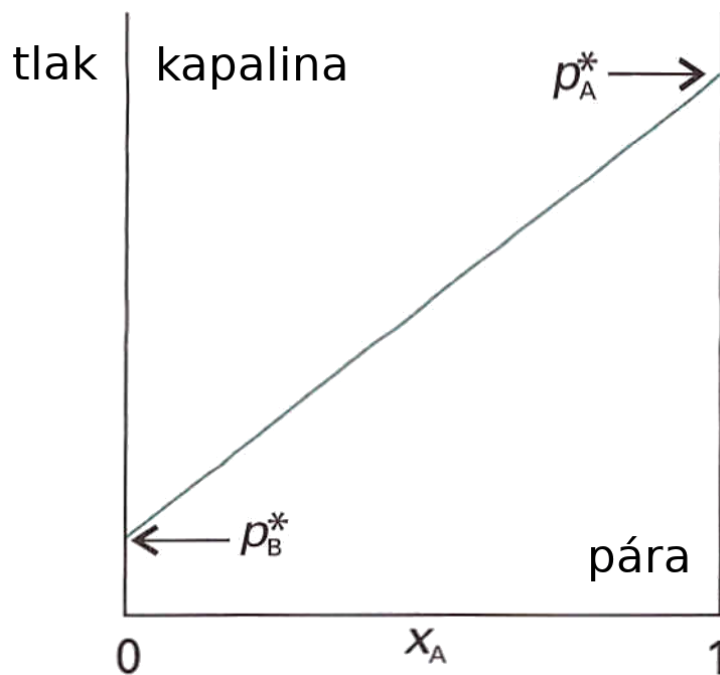
Představme si uzavřenou nádobu, na jejímž dně je roztok dvou těkavých mísitelných kapalin A a B (kapalná fáze), nad nímž je směs par těchto kapalin (plynná fáze). Za předpokladu ideálního chování pro tlak par obou složek **v roztoku** platí Raoultův zákon:

$$p_J = x_J p_J^*$$

kde p_J a x_J je tlak par a molární zlomek složky J v roztoku a p_J^* je tlak par čisté složky J. Pro celkový tlak par obou složek v roztoku pak platí

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* = x_A p_A^* + (1 - x_A) p_B^* = x_A p_A^* + p_B^* - x_A p_B^* = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

Z tohoto vztahu vyplývá, že je-li v roztoku pouze složka B (tj. $x_A = 0$), pak je celkový tlak roven tlaku par čisté složky B. Naopak, je-li v roztoku pouze složka A (tj. $x_A = 1$), pak je celkový tlak roven tlaku par čisté složky A. V případě, že jsou v roztoku obě složky a složka A je těkavější než složka B (tj. $p_A^* > p_B^*$), roste celkový tlak s rostoucí hodnotou x_A . Naopak, je-li těkavější složka B (tj. $p_A^* < p_B^*$), celkový tlak s rostoucí hodnotou x_A klesá. V případě, že složka A je těkavější než složka B, pak graf závislosti celkového tlaku par obou složek v roztoku na molárním zlomku složky A odpovídá následujícímu obrázku:



Bude-li vnější tlak nižší než celkový tlak par složek roztoku, roztok vyvře a směs bude existovat v plynném skupenství (fázi). Naopak bude-li vnější tlak vyšší než celkový tlak par složek roztoku, směs bude existovat ve skupenství (fázi) kapalném, tj. jako roztok. Z toho vyplývá, že plocha pod křivkou na uvedeném obrázku odpovídá plynné fázi, zatímco plocha nad touto křivkou odpovídá kapalně fázi. Uvedený obrázek je tedy současně fázovým diagramem daného dvousložkového systému.

Uvedený fázový diagram však platí jen v případě, že složení plynné i kapalně fáze je v rovnováze stejné. V praxi je však v rovnováze plynná fáze bohatší na těkavější složku a kapalná fáze je naopak bohatší na méně těkavou složku. K popisu složení plynné fáze je tedy třeba zavést nové molární zlomky. Pro molární zlomek složky A v **plynné fázi** platí

$$y_A = \frac{p_A}{p}$$

kde p_A a y_A je tlak par a molární zlomek složky J v plynné fázi a p je celkový tlak par obou složek v plynné fázi. Pro celkový tlak par obou složek v plynné fázi pak platí

$$p = \frac{p_A}{y_A} = \frac{x_A p_A^*}{y_A} = \frac{(1-x_B)p_A^*}{y_A} = \left(1 - \frac{p_B}{p_B^*}\right) \frac{p_A^*}{y_A} = \frac{p_B^* - p_B}{p_B^*} \cdot \frac{p_A^*}{y_A} = \frac{p_B^* - y_B p}{p_B^*} \cdot \frac{p_A^*}{y_A} = \frac{p_B^* - (1-y_A)p}{p_B^*} \cdot \frac{p_A^*}{y_A} \Rightarrow$$

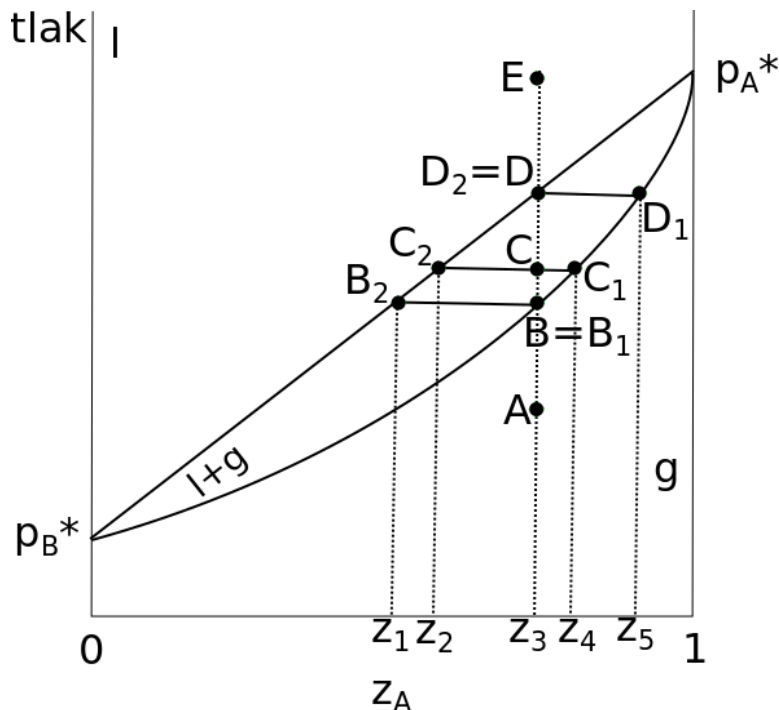
$$p = \frac{p_B^* - p + y_A p}{p_B^*} \cdot \frac{p_A^*}{y_A} \quad / \cdot \frac{p_B^* y_A}{p_A^*}$$

$$p \cdot \frac{p_B^* y_A}{p_A^*} = p_B^* - p + y_A p \quad / + (p - y_A p)$$

$$p - y_A p + p \cdot \frac{p_B^* y_A}{p_A^*} = p \left(1 - y_A + \frac{p_B^* y_A}{p_A^*} \right) = p \left(1 - \left(1 - \frac{p_B^*}{p_A^*} \right) y_A \right) = p_B^* \quad \because \left(1 - \left(1 - \frac{p_B^*}{p_A^*} \right) y_A \right)$$

$$p = \frac{p_B^*}{1 - \left(1 - \frac{p_B^*}{p_A^*} \right) y_A} = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* - (p_A^* - p_B^*) y_A} = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$$

Zakreslíme-li tuto funkci do uvedeného fázového digramu, bude nový fázový diagram vypadat takto:



Na vodorovnou osu pak nevynášíme molární zlomek x_A ani molární zlomek y_A , ale molární zlomek z_A , což je molární zlomek látky A v plynné i kapalně fázi celkem (tj. v celé nádobě). Teplotu, která v tomto fázovém diagramu vůbec nevystupuje, považujeme za konstantní. Proto se tento fázový digram nazývá **izotermický**.

Ve stavu, který v diagramu odpovídá bodu A, se směs nachází jen v plynné fázi. Celkový molární zlomek látky A ($z_A = z_3$) tedy bude roven molárnímu zlomku látky A v plynné fázi (y_A) a celkový molární zlomek látky B ($z_B = 1 - z_3$) bude roven molárnímu zlomku látky B v plynné fázi ($y_B = 1 - y_A$). Bude-li se v nádobě zvyšovat tlak, tj. budeme-li se v diagramu posouvat vzhůru po úsečce AB, skupenství směsi a složení přítomné plynné fáze se s rostoucím tlakem nezmění, dokud se nedostaneme do bodu B, kdy směs začne kondenzovat. V bodě B se směs bude nadále nacházet v plynné fázi, kromě ní se však začne tvořit i fáze kapalná, která s plynnou fází bude v rovnováze.

Naopak ve stavu, který v diagramu odpovídá bodu E, se směs nachází jen ve fázi kapalně. Celkový molární zlomek látky A ($z_A = z_3$) tedy bude roven molárnímu zlomku látky A v kapalně fázi (x_A) a celkový molární zlomek látky B ($z_B = 1 - z_3$) bude roven molárnímu zlomku látky B v kapalně fázi ($x_B = 1 - x_A$). Bude-li se v nádobě snižovat tlak, tj. budeme-li se v diagramu posouvat dolů po úsečce DE, skupenství směsi a složení přítomné plynné fáze se s klesajícím tlakem nezmění, dokud se nedostaneme do bodu D, kdy nastane var směsi. V bodě D se směs bude nadále nacházet v kapalně fázi, kromě ní se však začne tvořit i fáze plynná, která s kapalnou fází bude v rovnováze.

Plocha ve fázovém diagramu ohraničená křivkami tedy odpovídá všem stavům, kdy se směs současně nachází v plynné a kapalně fázi, které jsou v rovnováze. Složení obou fází v libovolném bodě této plochy (například v bodě C) určíme pomocí vodorovné přímky procházející tímto bodem. X-ová souřadnice průsečíku vodorovné přímky s dolní křivkou odpovídající celkovému tlaku obou složek v plynné fázi (v případě bodu C jde o bod C_1) odpovídá molárnímu zlomku látky A v plynné fázi (y_A), zatímco x-ová souřadnice průsečíku vodorovné přímky s horní křivkou odpovídající celkovému tlaku par obou složek v roztoku (v případě bodu C jde o bod C_2) odpovídá molárnímu zlomku látky A v kapalně fázi (x_A). Ve stavu, který ve fázovém diagramu odpovídá bodu C, je tedy molární zlomek látky A v plynné fázi (y_A) roven z_4 , molární zlomek látky B v plynné fázi (y_B) bude roven $(1 - z_4)$, molární zlomek látky A v kapalně fázi (x_A) bude roven z_2 a molární zlomek látky B v kapalně fázi (x_B) bude roven $(1 - z_2)$. Ve stavu, který ve fázovém diagramu odpovídá bodu B, je molární zlomek látky A v plynné fázi (y_A) roven z_3 , molární zlomek látky B v plynné fázi (y_B) bude roven $(1 - z_3)$, molární zlomek látky A v kapalně fázi (x_A) bude roven z_1 a molární zlomek látky B v kapalně fázi (x_B) bude roven $(1 - z_1)$. A konečně ve stavu, který ve fázovém diagramu odpovídá bodu D, je molární zlomek látky A v plynné fázi (y_A) roven z_5 , molární zlomek látky B v plynné fázi (y_B) bude roven $(1 - z_5)$, molární zlomek látky A v kapalně fázi (x_A) bude roven z_3 a molární zlomek látky B v kapalně fázi (x_B) bude roven $(1 - z_3)$.

Nachází-li se směs ve dvou fázích, které jsou v rovnováze, poměr látkových množství v obou fázích určíme pomocí tzv. **pákového pravidla**. Pro celkové látkové množství obou látek v obou fázích platí:

$$n = n_l + n_g$$

kde n_l je celkové látkové množství obou látek v kapalně fázi a n_g je celkové látkové množství obou látek ve fázi plynné. Pro celkové látkové množství látky A v obou fázích pak platí:

$$n_A = n z_A = n_l z_A + n_g z_A = n_l x_A + n_g y_A$$

Z toho vyplývá

$$n_l(z_A - x_A) = n_g(y_A - x_A)$$

Ve stavu, který v diagramu odpovídá bodu C, odpovídají výrazy v závorkách délkám úseček CC_2 a CC_1 :

$$n_l |CC_2| = n_g |CC_1|$$

Poměr látkových množství v obou fázích je tedy ve stavu, který v diagramu odpovídá bodu C, roven

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{|CC_1|}{|CC_2|}$$

Z toho vyplývá, že pro výpočet poměru látkových množství v obou fázích nepotřebujeme odečítat hodnotu molárních zlomků z vodorovné osy. Stačí, když do pákového pravidla dosadíme délku příslušných úseček (například v mm) změřenou ve fázovém digramu pravítkem.

Ve stavu, který ve fázovém diagramu odpovídá bodu B, je poměr látkových množství v obou fázích roven

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{|BB_1|}{|BB_2|} = \frac{0}{|BB_2|} = 0$$

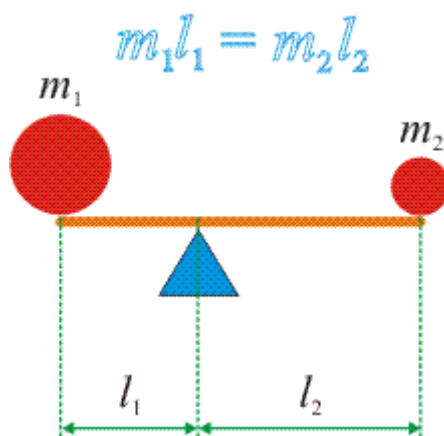
Ve stavu, který ve fázovém diagramu odpovídá bodu B, se tedy sice začne tvořit kapalná fáze o definovaném složení, bude jí však pouze stopové množství a téměř veškerá směs se bude stále nacházet ve fázi plynné. Ve stavu, který v diagramu odpovídá bodu D, je poměr látkových množství v obou fázích naopak roven

$$\frac{n_l}{n_g} = \frac{|DD_1|}{|DD_2|} = \frac{|DD_1|}{0} = \infty$$

Ve stavu, který ve fázovém diagramu odpovídá bodu D, se tedy sice začne tvořit plynná fáze o definovaném složení, bude jí však pouze stopové množství a téměř veškerá směs se bude nacházet ve fázi kapalně.

Pokud by na vodorovné ose místo molárního zlomku byl zlomek hmotnostní, dostali bychom pákovým pravidlem poměr hmotností v obou fázích.

Pákové pravidlo nese jméno podle formální podobnosti s podmínkou rovnováhy na páce:



Dosud jsme se zabývali pouze takovým fázovým diagramem dvousložkové směsi, který má na svislé ose tlak, a teplota je konstantní, tedy fázovým diagramem izotermickým. Lze však sestavit i takový fázový diagram dvousložkové směsi, který má na svislé ose naopak teplotu, a tlak je konstantní, tedy fázový diagram **izobarický**. Abychom ho mohli sestavit, musíme nejdříve vědět, jak mají vypadat křivky oddělující kapalnou a plynnou fázi. V případě rovnováhy mezi kapalnou a plynnou fází platí **Clausius-Clapeyronova rovnice**:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2}$$

kde $\Delta_{\text{vap}}H$ je entalpie vypařování, $R = 8,314472 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a T je termodynamická teplota (v K). Obě strany rovnice nyní vynásobíme výrazem dT :

$$d \ln p = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} dT$$

Nyní můžeme obě strany rovnice zintegrovat. Na levé straně půjde o integraci od p^0 do p^* , na pravé straně o integraci od T^0 do T , kde T^0 je teplota varu, a $\Delta_{\text{vap}}H$ budeme považovat za konstantu:

$$\int_{p^0}^{p^*} d \ln p = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \int_{T^0}^T \frac{1}{T^2} dT$$

kde

$$\int_{p^0}^{p_j^*} d \ln p = [\ln p]_{p^0}^{p_j^*} = \ln p_j^* - \ln p^0 = \ln \frac{p_j^*}{p^0}$$

$$\int_{T^0}^T \frac{1}{T^2} dT = \int_{T^0}^T T^{-2} dT = \left[\frac{T^{-1}}{-1} \right]_{T^0}^T = - \left[\frac{1}{T} \right]_{T^0}^T = - \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right)$$

Pak

$$\ln \frac{p_j^*}{p^0} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right)$$

$$\frac{p_j^*}{p^0} = e^{-\chi_j}$$

$$p_j^* = p^0 e^{-\chi_j}$$

kde

$$\chi_j = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_j}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_j^0} \right)$$

Dosadíme-li výraz $p_j^* = p^0 e^{-\chi_j}$ do vztahu

$$p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

pro celkový tlak par obou složek v roztoku a do vztahu

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

pro celkový tlak obou složek v plynné fázi, dostaneme vztahy

$$p = [e^{-\chi_B} + (e^{-\chi_A} - e^{-\chi_B}) x_A] p^0$$

$$p = \frac{p^0 e^{-(\chi_A - \chi_B)}}{e^{-\chi_A} + (e^{-\chi_B} - e^{-\chi_A}) y_A}$$

Vyjádříme-li si nyní z obou vztahů, čemu se rovná T , dostaneme vztahy

$$T_l = \frac{T_B^0}{1 + C \ln[1 + (\gamma - 1) x_A]}$$

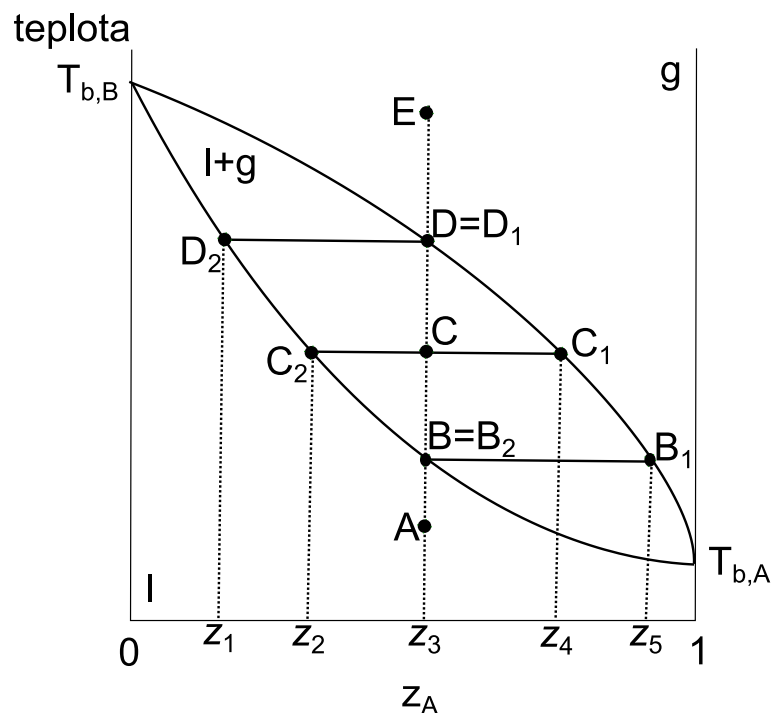
$$T_g = \frac{T_B^0}{1 + C \ln[1 + (\gamma^{-1} - 1) y_A]}$$

kde

$$C = \frac{RT_B^0}{\Delta_{\text{vap}} H_j}$$

$$\gamma = e^{\frac{\Delta_{\text{vap}} H_j}{R} \left(\frac{1}{T_A^0} - \frac{1}{T_B^0} \right)}$$

Vztahy pro T_l a T_g jsou rovnicemi křivek v izobarickém fázovém diagramu. Izobarický fázový diagram pak bude vypadat takto:



Body $T_{b,A}$ a $T_{b,B}$ představují teploty, při kterých se skupenství čistých látek A a B mění z kapalného na plynné (nebo naopak). Jedná se tedy o teploty varu čistých látek A a B. Jelikož teplota varu látky A je nižší, látka A je těkavější. Je jasné, že při teplotě menší než teplota varu je směs v kapalném skupenství a při teplotě vyšší než teplota varu ve skupenství plynném. Proto plocha pod křivkami ve fázovém digramu odpovídá kapalné fázi a plocha nad nimi fázi plynné.

Ve stavu, který ve fázovém diagramu odpovídá bodu A se tedy směs bude nacházet jen v kapalné fázi. Celkový molární zlomek látky A ($z_A = z_3$) tedy bude roven molárnímu zlomku látky A v kapalné fázi (x_A) a celkový molární zlomek látky B ($z_B = 1 - z_A = 1 - z_3$) bude roven molárnímu zlomku látky B v kapalné fázi ($x_B = 1 - x_A$). Skupenství směsi a složení přítomných fází se s rostoucí teplotou nezmění, dokud se nedostaneme do bodu B

V bodě B se směs začne vypařovat. Směs se bude dále nacházet v kapalné fázi, jejíž složení bude stejné jako doposud, tj. molární zlomek látky A (x_A) bude roven celkovému molárnímu zlomku látky A ($z_A = z_3$) a molární zlomek látky B (x_B) bude roven celkovému molárnímu zlomku látky B ($z_B = 1 - z_A = 1 - z_3$). Kromě kapalné fáze se však začne tvořit i fáze plynná, která s kapalnou fází bude v rovnováze. V plynné fázi bude molární zlomek látky A (y_A) roven z_5 a molární zlomek látky B ($y_B = 1 - y_A$) bude roven $(1 - z_5)$. Poměr látkových množství v obou fázích určíme pomocí pákového pravidla:

$$n_g |BB_1| = n_l |BB_2|$$

$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{|BB_2|}{|BB_1|} = \frac{0}{|BB_1|} = 0$$

V bodě B se tedy sice začne tvořit plynná fáze o definovaném složení, bude jí však pouze stopové množství a téměř veškerá směs se bude stále nacházet ve fázi kapalné.

Bude-li teplota dále růst a nebude-li vypařený plyn z nádoby unikat, podíl složky A v obou fázích bude klesat a podíl složky B bude v obou fázích naopak růst. Současně bude růst podíl plynné fáze. V bodě C bude molární zlomek látky A v plynné fázi (y_A) roven z_4 , molární zlomek látky B v plynné fázi (y_B) bude roven $(1 - z_4)$, molární zlomek látky A v kapalně fázi (x_A) bude roven z_2 a molární zlomek látky B v kapalně fázi (x_B) bude roven $(1 - z_2)$. Poměr látkových množství v obou fázích určíme pákovým pravidlem:

$$n_g |CC_1| = n_l |CC_2|$$

$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{|CC_2|}{|CC_1|}$$

V bodě D bude molární zlomek látky A v plynné fázi (y_A) roven celkovému molárnímu zlomku látky A ($z_A = z_3$), molární zlomek látky B v plynné fázi (y_B) bude roven celkovému molárnímu zlomku látky B ($z_B = 1 - z_A = 1 - z_3$), molární zlomek látky A v kapalně fázi (x_A) bude roven z_1 a molární zlomek látky B v kapalně fázi (x_B) bude roven $(1 - z_3)$. Z pákového pravidla

$$n_g |DD_1| = n_l |DD_2|$$

$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{|DD_2|}{|DD_1|} = \infty$$

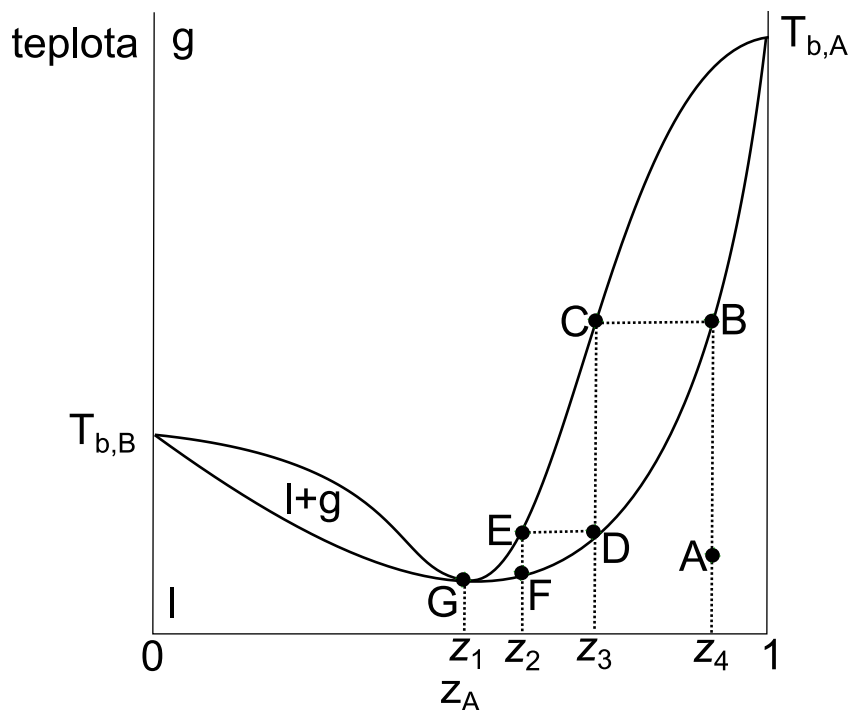
však vyplývá, že kapalně fáze bude v bodě D už pouze stopové množství a téměř veškerá směs se bude nacházet ve fázi plynně.

Při dalším zvyšování teploty kapalně fáze úplně vymizí, tj. v bodě E se směs bude nacházet už pouze ve fázi plynně. Složení plynně fáze se však při dalším zvyšování tlaku měnit nebude, tj. v bodě E bude celkový molární zlomek látky A ($z_A = z_3$) roven molárnímu zlomku látky A v plynně fázi (y_A) a celkový molární zlomek látky B ($z_B = 1 - z_A = 1 - z_3$), bude roven molárnímu zlomku látky B v plynně fázi (y_B).

Dvousložkový fázový diagram se často používá k popisování dějů při destilaci. Představme si, že máme kapalnou směs, v níž je molární zlomek látky A (x_A) bude roven z_1 . Budeme-li směs zahřívat, dostaneme se do bodu D_2 , který odpovídá stavu, kdy se začíná tvořit plynně fáze, v níž je molární zlomek látky A roven z_3 . Když plynnou fázi oddělíme a snížíme teplotu, plynně fáze zkondenzuje. Molární zlomek látky A v získané kapalně fázi však bude stále roven z_3 (dostaneme se do bodu A). Pokud získanou kapalnou směs opět zahřejeme, dostaneme se tentokrát do bodu B_2 , který odpovídá stavu, kdy se začíná tvořit plynně fáze, v níž je molární zlomek látky A roven z_5 . Plynnou fázi opět oddělíme a necháme zkondenzovat. Molární zlomek látky A v získané kapalně fázi bude stále roven z_5 . Pokud bychom destilaci ještě jednou zopakovali, dostali bychom již téměř čistou látku A. Počet destilací, které musíme provést, abychom čistou látku získali, označujeme jako **počet teoretických pater** kolony. Pokud bychom tedy destilaci museli provést třikrát, měla by kolona tři teoretická patra. Čím je rozdíl v teplotách varu složek směsi menší, tím obtížnější je složky směsi od sebe oddělit a tím více teoretických pater kolona musí mít a naopak.

U většiny směsí však interakce jednotlivých složek způsobují, že směs má při určitém složení teplotu varu nižší, případně vyšší než je teplota varu jednotlivých složek. To způsobuje, že jednotlivě složky směsi nelze destilací dokonale oddělit. Takové směsi nazýváme azeotropické.

Častějším případem je azeotropické směs s minimem teploty varu, jejíž fázový diagram vypadá takto:



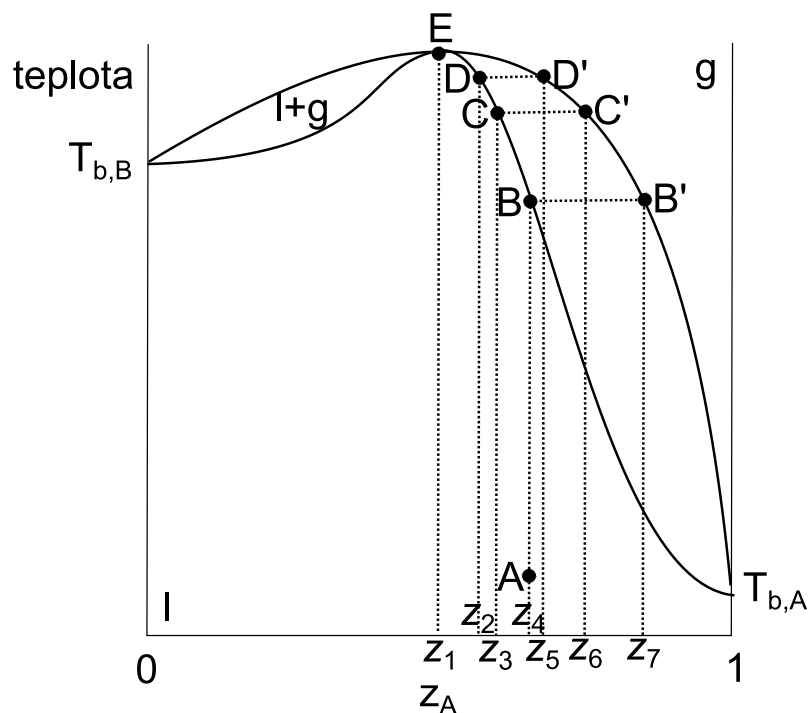
Řekněme, že molární zlomek látky A bude na začátku roven z_4 . Budeme-li směs zahřívát, teplota bude stoupat, dokud se nedostaneme do bodu B, kde směs začne vřít. Molární zlomek látky A ve vzniklé plynné fázi bude roven z_3 a molární zlomek látky B bude roven $(1 - z_3)$. Složení zkondenzované jímané směsi bude stejné jako složení plynné fáze.

Jímanou směs budeme podruhé zahřívát, dokud se nedostaneme do bodu D a jímaná směs nezačne vřít. Molární zlomek látky A ve vzniklé plynné fázi bude roven z_2 a molární zlomek látky B bude roven $(1 - z_2)$. Složení zkondenzované jímané směsi bude opět stejné jako složení plynné fáze.

Jímanou směs budeme potřetí zahřívát, dokud se nedostaneme do bodu F a jímaná směs nezačne vřít. Molární zlomek látky A ve vzniklé plynné fázi bude roven z_1 a molární zlomek látky B bude roven $(1 - z_1)$. Složení zkondenzované jímané směsi bude opět stejné jako složení plynné fáze.

Budeme-li jímanou směs opět zahřívát, dostaneme se do bodu G, kde jímaná směs začne vřít. Složení plynné fáze však bude stejné jako složení výchozí kapalně fáze, tj. molární zlomek látky A ve vzniklé plynné fázi bude opět roven z_1 a molární zlomek látky B bude opět roven $(1 - z_1)$. Kondenzací plynné fáze tedy získáme směs o stejném složení, jako měla výchozí kapalná směs. V tomto případě tedy nejsme schopni získat směs, v níž by molární zlomek látky B byl větší než $(1 - z_1)$.

Méně častým případem je azeotropická směs s maximem teploty varu, jejíž fázový diagram vypadá takto:



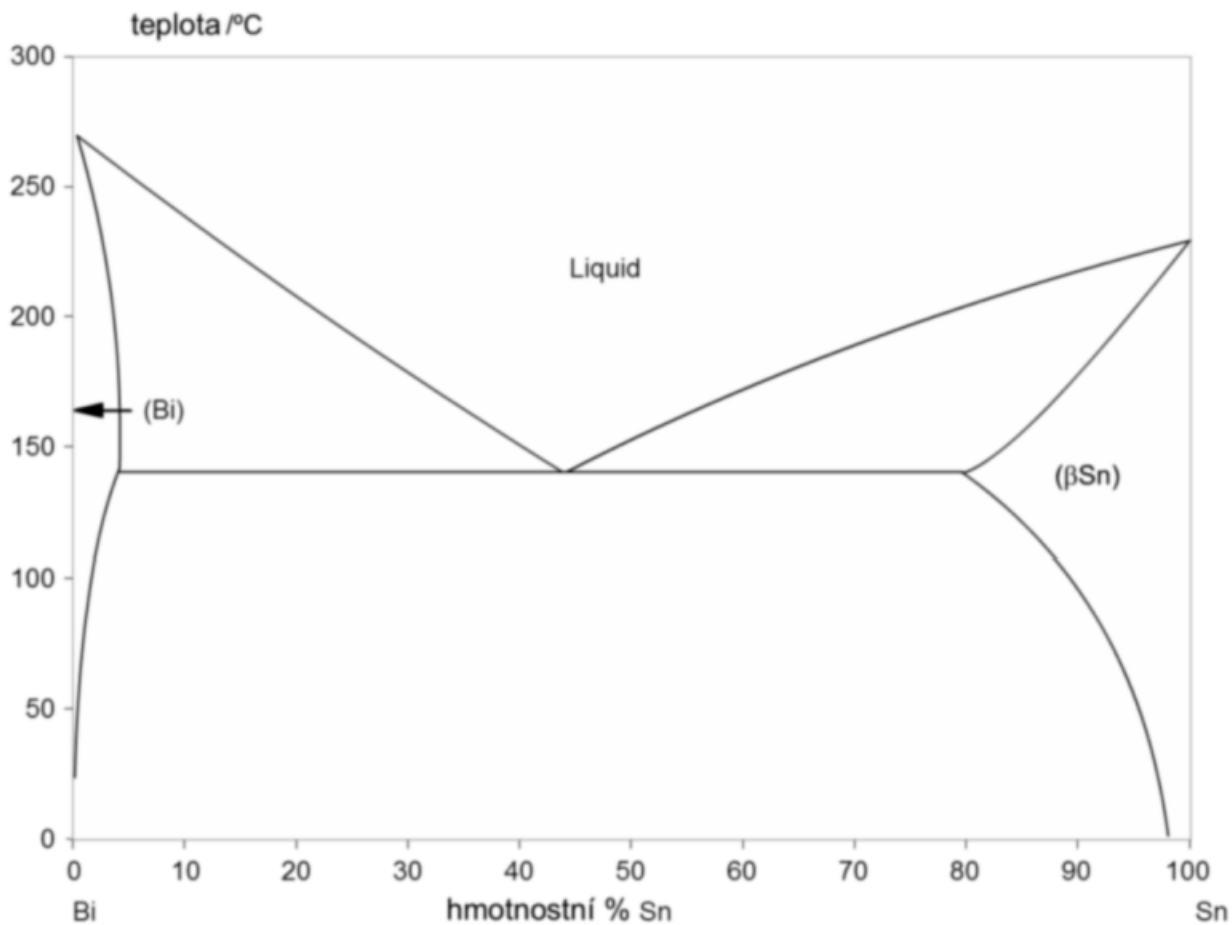
Řekněme, že na začátku bude molární zlomek látky A roven z_4 a molární zlomek látky B $(1 - z_4)$. Pokud budeme směs zahřívat, teplota bude stoupat, dokud se nedostaneme do bodu B, kde směs začne vřít. Molární zlomek látky A ve vzniklé plyné fázi bude roven z_7 , molární zlomek látky B bude roven $(1 - z_7)$. Plyná fáze tedy bude bohatší na složku A. Když tuto plynou fázi odstraníme, odstraníme ze směsi část látky A a zbývající směs v destilační baňce bude na složku A chudší, tj. molární zlomek látky A ve zbývající směsi klesne například hodnotu z_3 .

Když zbývající směs v destilační baňce opět zahřejeme, dostaneme se do bodu C, kde směs začne opět vřít. Molární zlomek látky A ve vzniklé plyné fázi bude roven z_6 , molární zlomek látky B bude roven $(1 - z_6)$. Plyná fáze bude opět bohatší na složku A. Když ji tedy odstraníme, odstraníme ze směsi opět část látky A a molární zlomek látky A ve zbývající směsi opět klesne, například hodnotu z_2 .

Když zbývající směs v destilační baňce opět zahřejeme, dostaneme se do bodu D, kde směs začne opět vřít. Molární zlomek látky A ve vzniklé plyné fázi bude roven z_5 , molární zlomek látky B bude roven $(1 - z_5)$. Plyná fáze bude opět bohatší na složku A. Když ji tedy odstraníme, odstraníme ze směsi opět část látky A a molární zlomek látky A ve zbývající směsi opět klesne.

Takto můžeme pokračovat, dokud molární zlomek látky A ve zbývající směsi neklesne na hodnotu z_1 . Molární zlomek látky B pak bude roven $(1 - z_1)$. Budeme-li zbývající směs v destilační baňce dále zahřívat, dostaneme se do bodu E, kde tato směs začne vřít. Složení plyné fáze však bude stejné jako složení výchozí kapalná fáze, tj. molární zlomek látky A ve vzniklé plyné fázi budou opět roven z_1 a molární zlomek látky B bude roven $(1 - z_1)$. Odstraněním plyné fáze tedy již dalšího poklesu molárního zlomku látky A ve zbývající směsi nedocílíme. V tomto případě tedy nejsme schopni získat směs, v níž by molární zlomek látky B byl větší než $(1 - z_1)$.

Fázové diagramy můžeme samozřejmě vytvořit nejen pro rovnováhu kapalina-plyn, ale i pro jiné druhy rovnováh jako kapalina-kapalina, kapalina-pevná látka atd. Příkladem fázového digramu pro rovnováhu kapalina-pevná látka je následující fázový diagram slitiny Bi a Sn:



Z diagramu jsme schopni vyčíst, že tato slitina má pro určité složení minimální teplotu tuhnutí. Takové složení tuhé směsi pak nazýváme eutektické.