

Fázové heterogenní rovnováhy

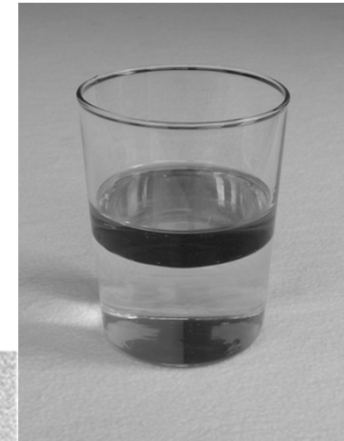
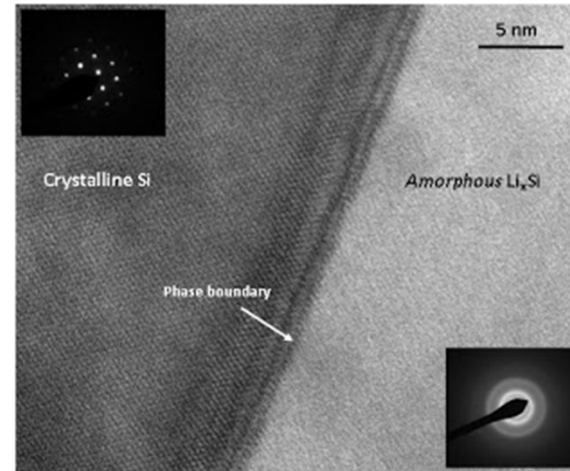
Fáze = homogenní část soustavy, jednoznačně oddělná **fyzickým rozhraním**, na rozhraní se vlastnosti mění skokem

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 (α , β , γ , δ)
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)

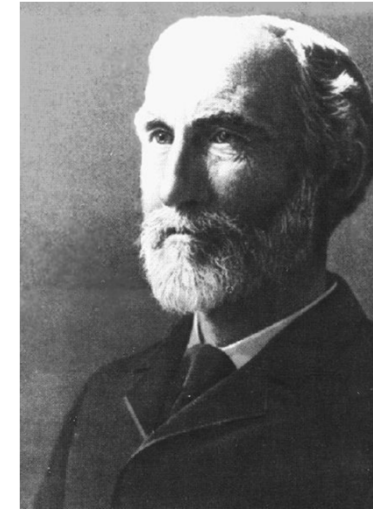
Pro $C = 1$ jednosložková soustava

$P = 1$ $V = 2$ plocha

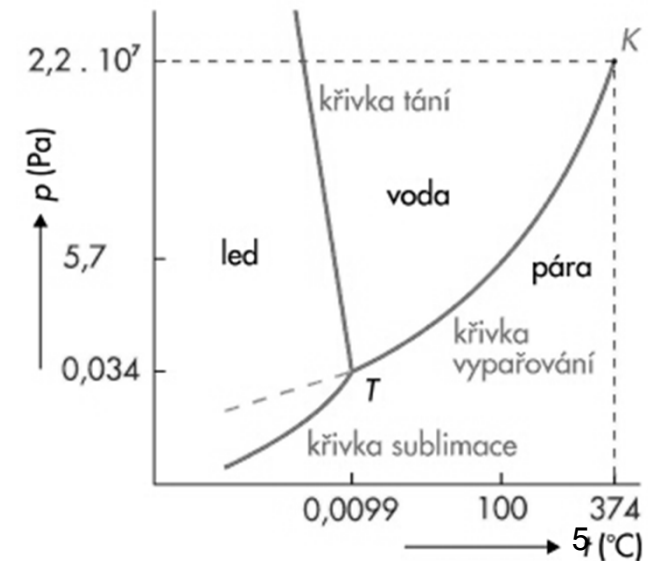
$P = 2$ $V = 1$ křivka

$P = 3$ $V = 0$ 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

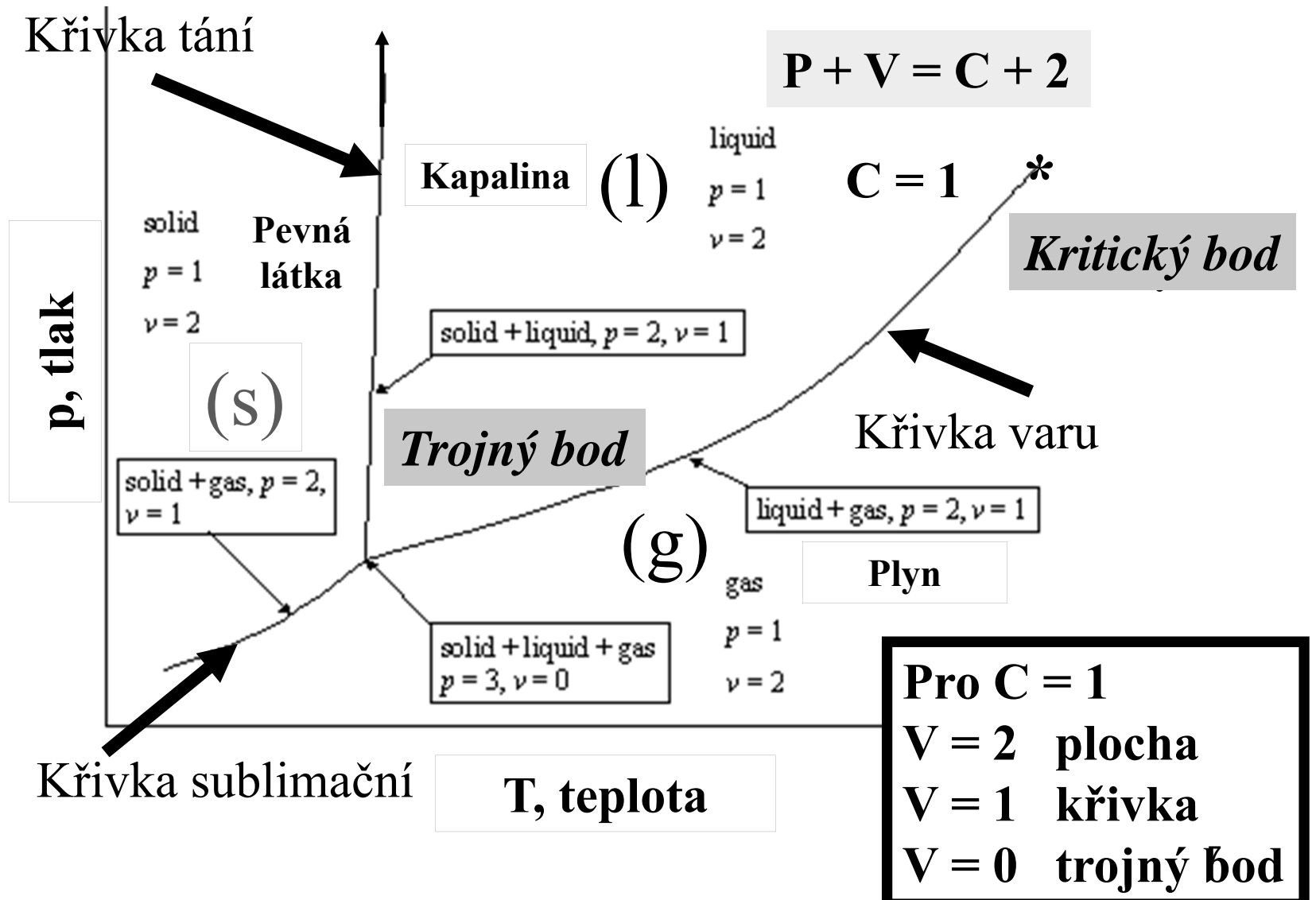
Řezy fázovým diagramem – některé proměnné držíme konstantní:

$p = \text{konst.}$ 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?

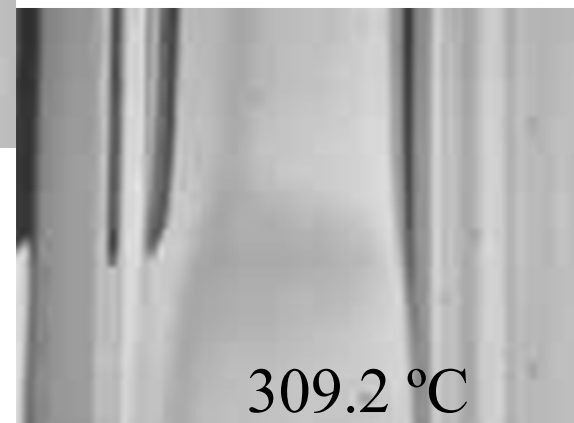
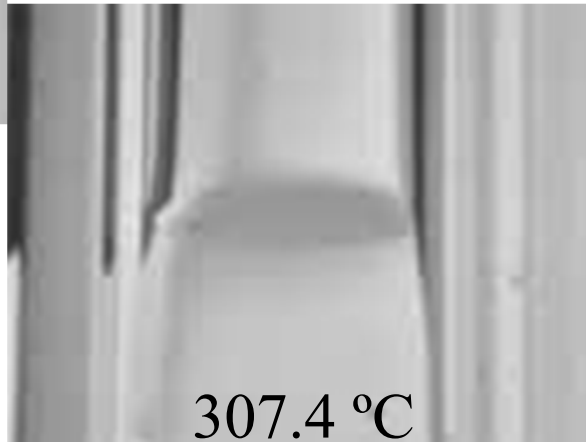
Kritický bod – zakončuje křivku vypařování, nad k. b. jsou kapalná a plynná fáze nerozlišitelné, zmizí meniskus

- ***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

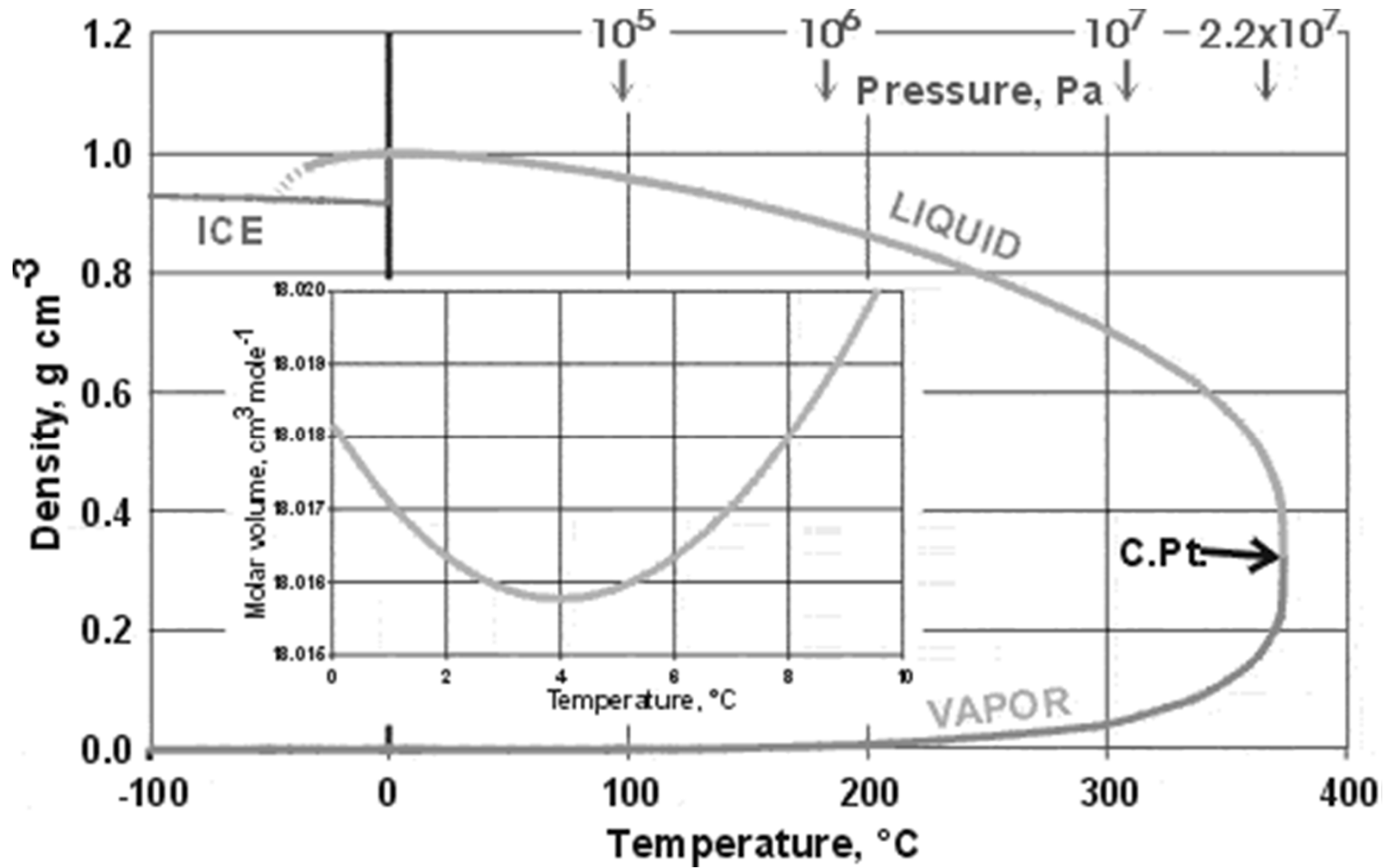
Kritický bod benzenu



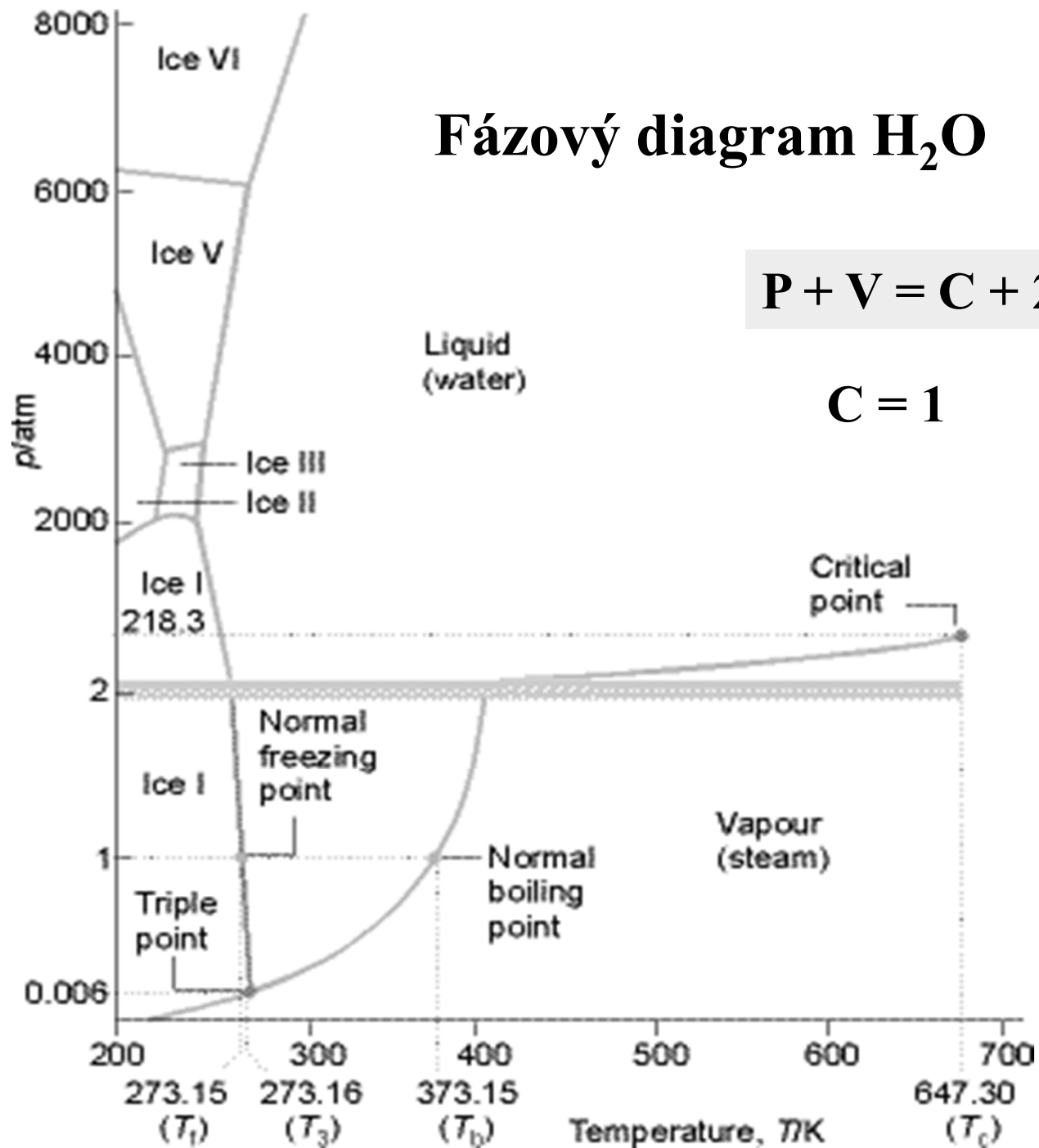
Zmizí fázové rozhraní mezi l a g
(meniskus)



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



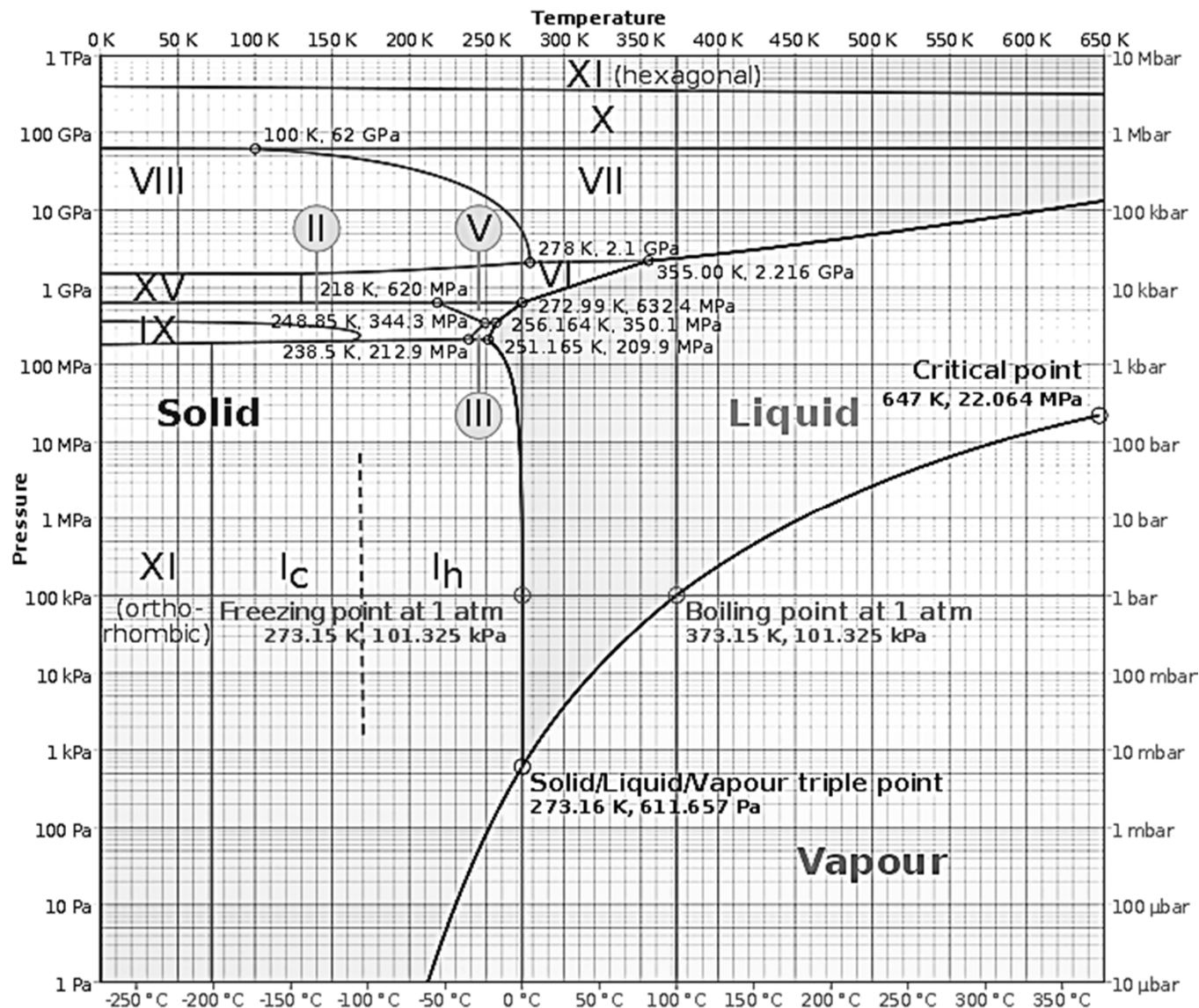
Fázový diagram H₂O



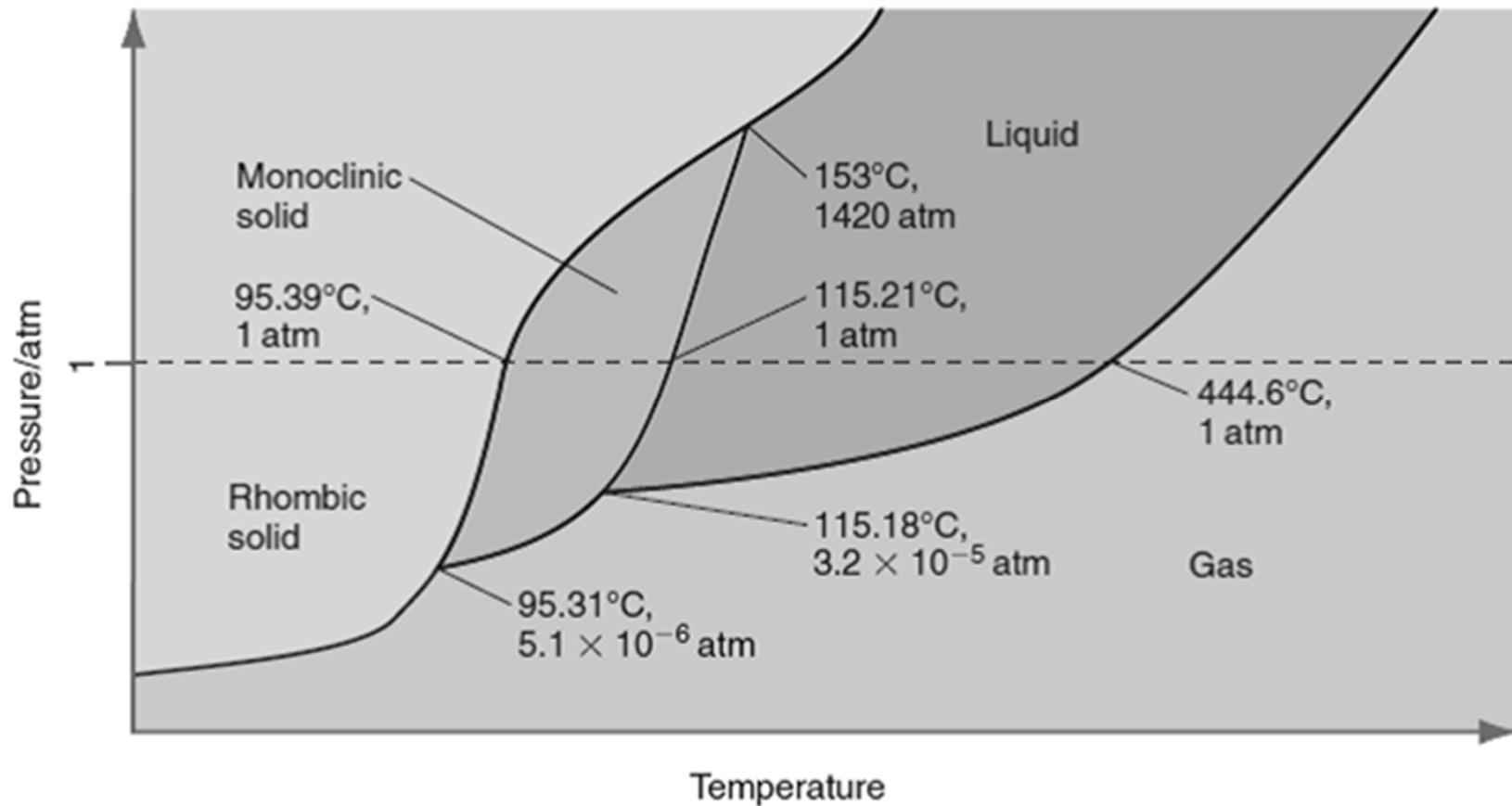
Fázový diagram ledu - vody - páry

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

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

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

Integrovaná Clausius-Clapeyronova rovnice

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

Změna tenze par vody s teplotou



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

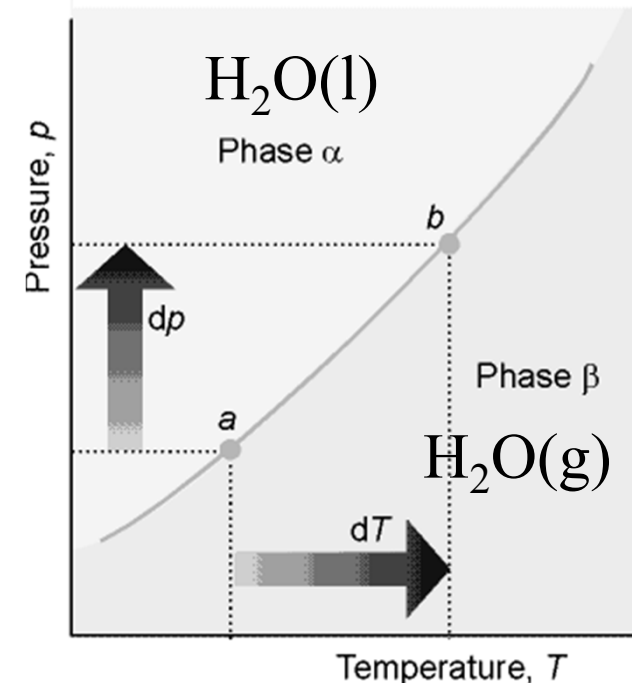
van't Hoffova rovnice

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

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

Clausius-Clapeyronova rovnice

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

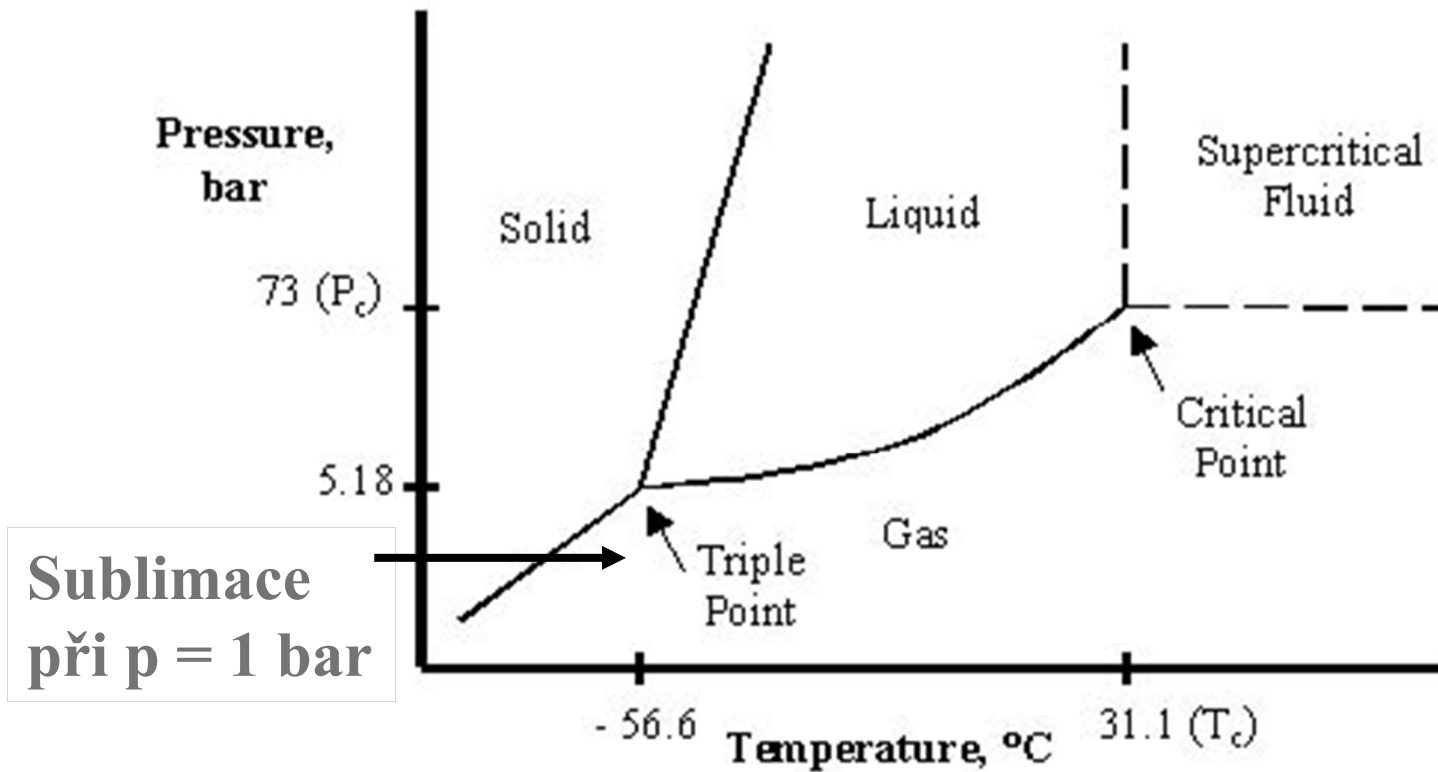


Fázový diagram CO₂

Suchý led

$$P + V = C + 2$$

$$C = 1$$



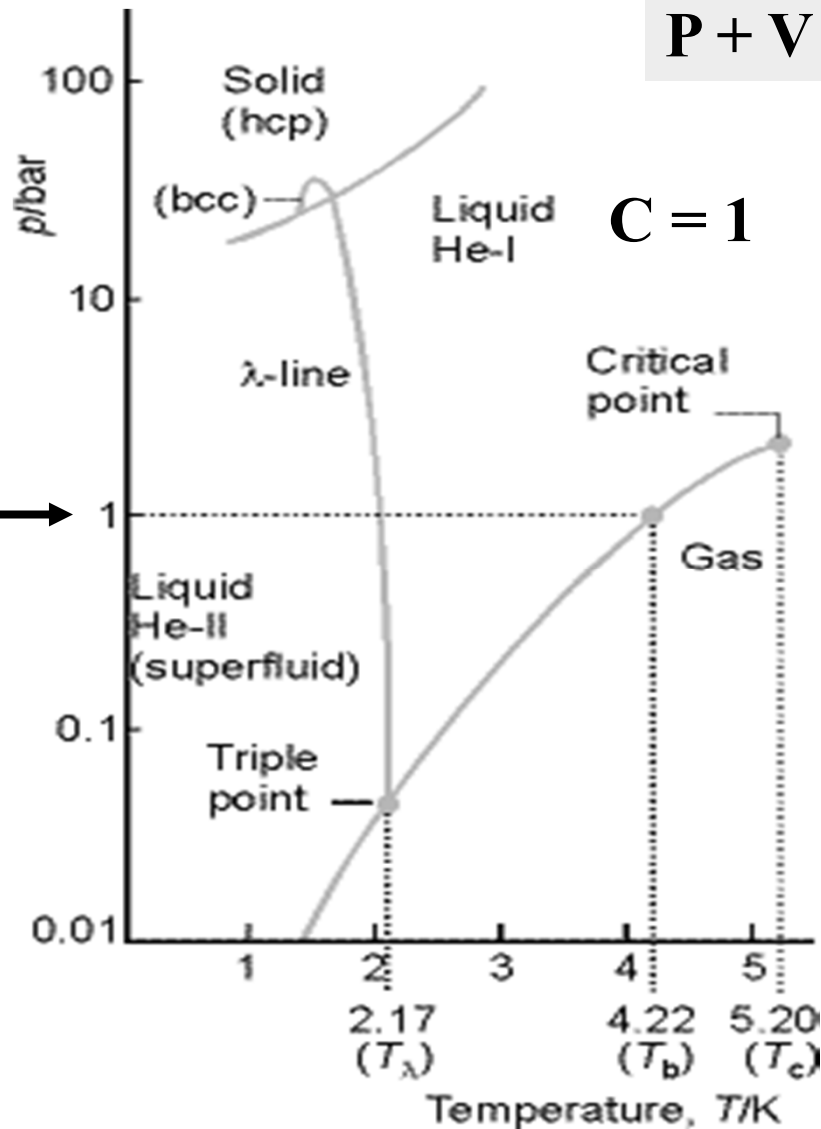
Phase Diagram for carbon dioxide.

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:

$$V = 2$$

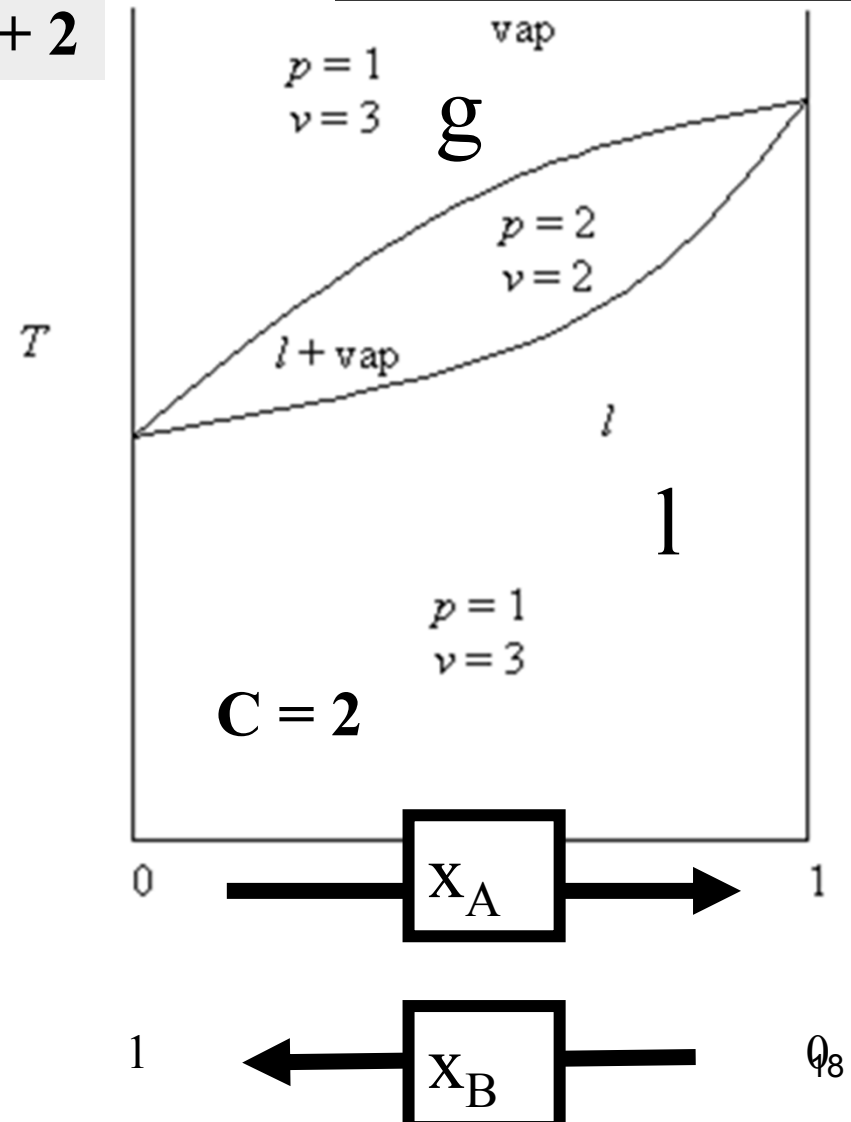
- **Izotermický** $T = \text{konst.}$

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

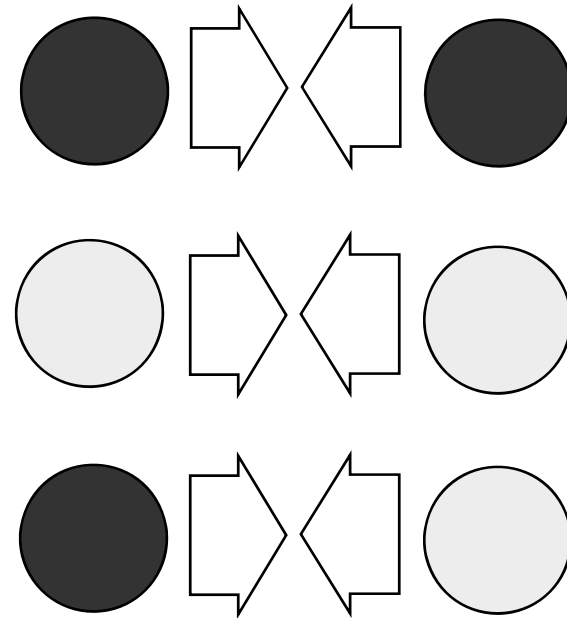
$$\Delta H_{\text{rozp}} = 0 \quad \Delta V_{\text{rozp}} = 0$$

Neideální chování kapalin:

vdW interakce **A-A**, **B-B** jsou různé

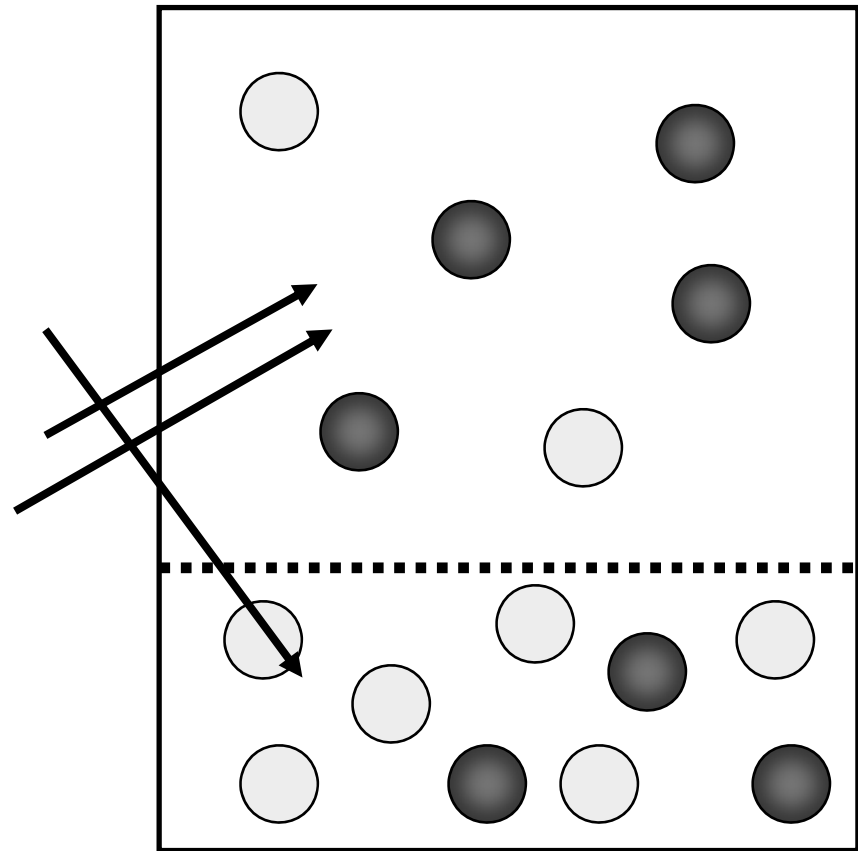
(větší nebo menší) než **A-B**

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



Rovnováha $l \rightleftharpoons g$ ve směsi dvou kapalin

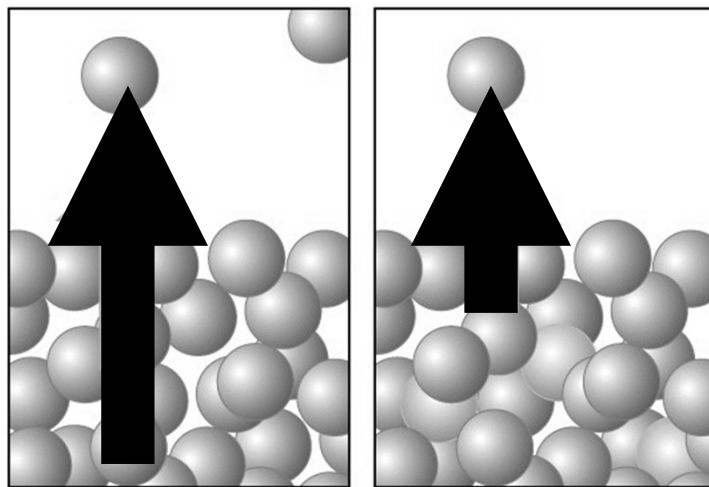
- Obě fáze jsou směsí **A** a **B**
- x_A, x_B molární zlomky v l.
- y_A, y_B molární zlomky v g.
- p_A, p_B parciální tlaky v g.



Snížení tlaku par nad roztokem

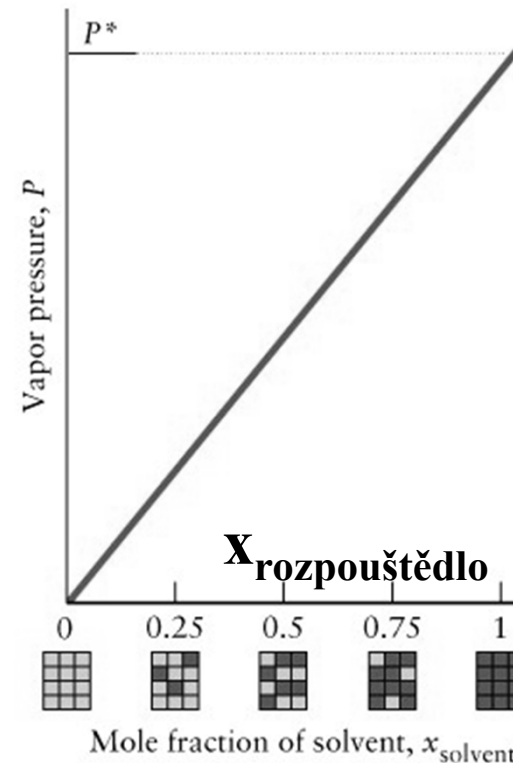
Přídavek rozpuštěné látky do rozpouštědla vede ke snížení tlaku par dvěma mechanismy

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

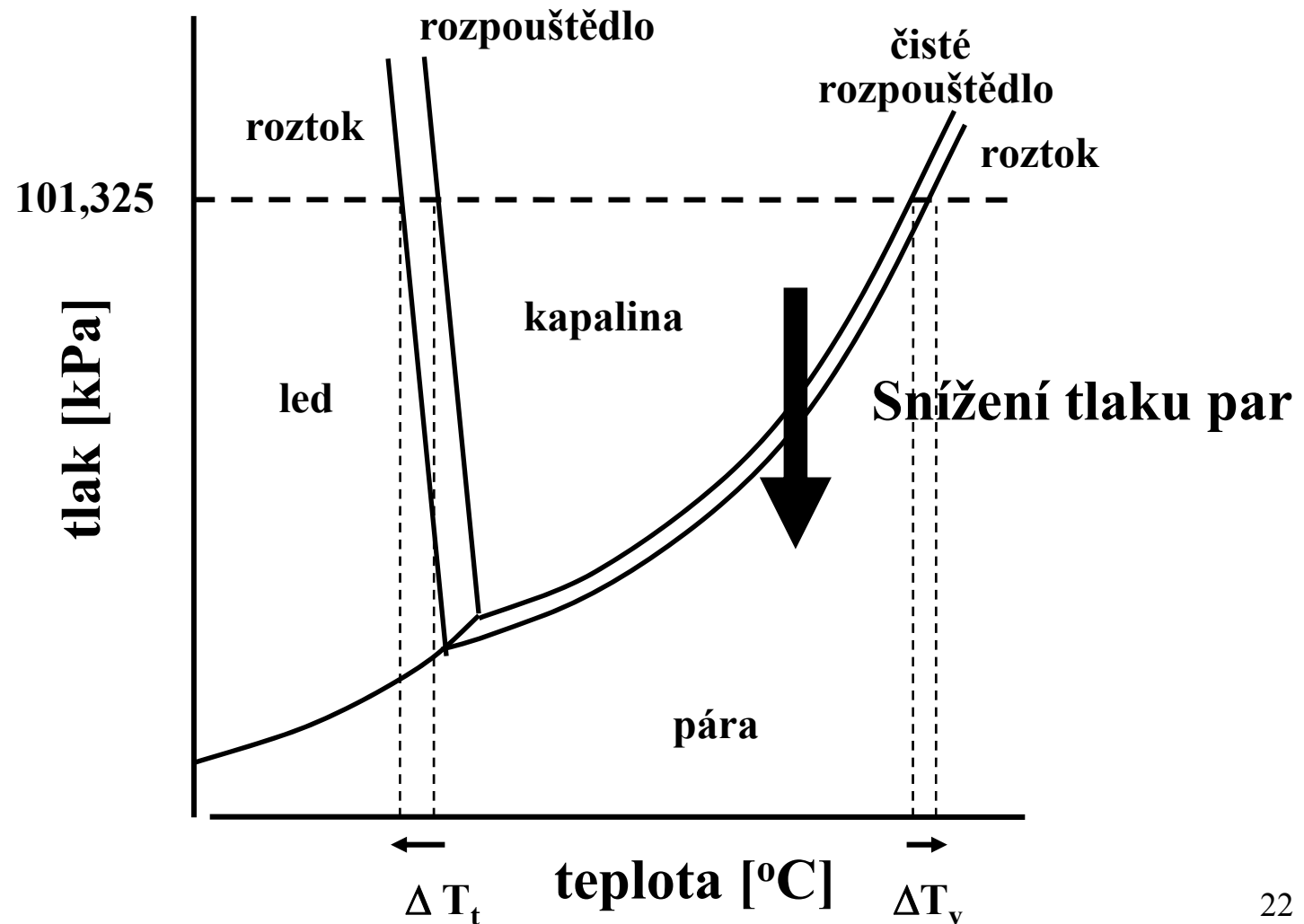


(a)

$$p^0 > p_{\text{rozt}}$$



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

$$P_A = x_A P_A^\circ$$

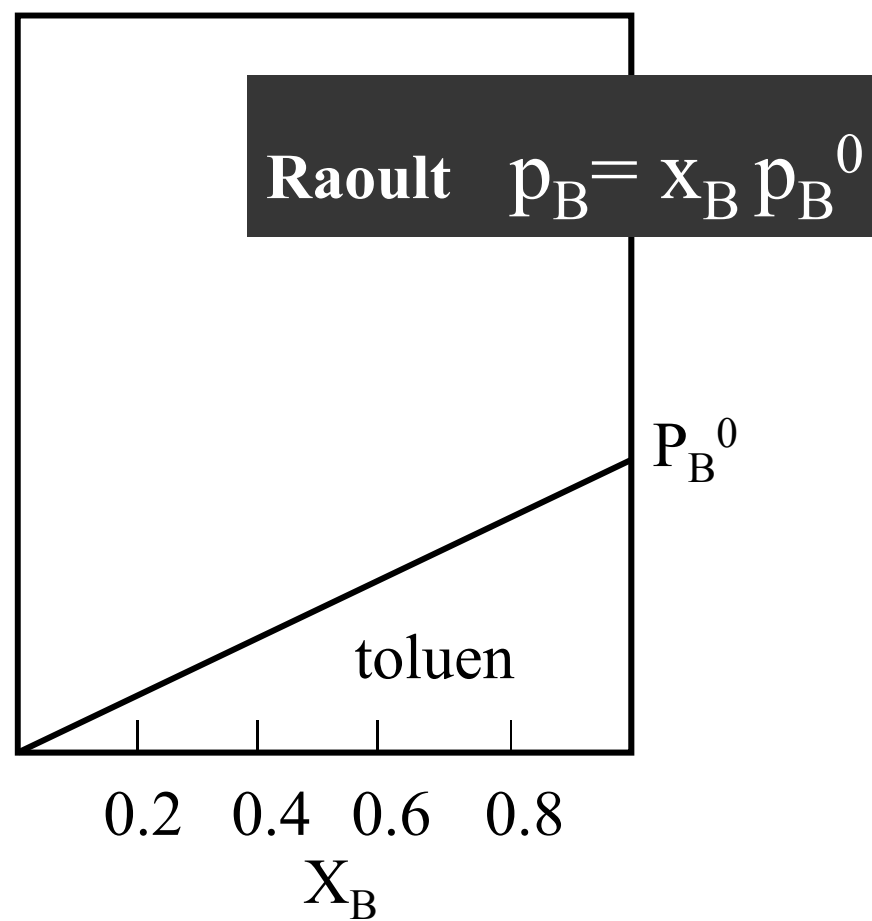
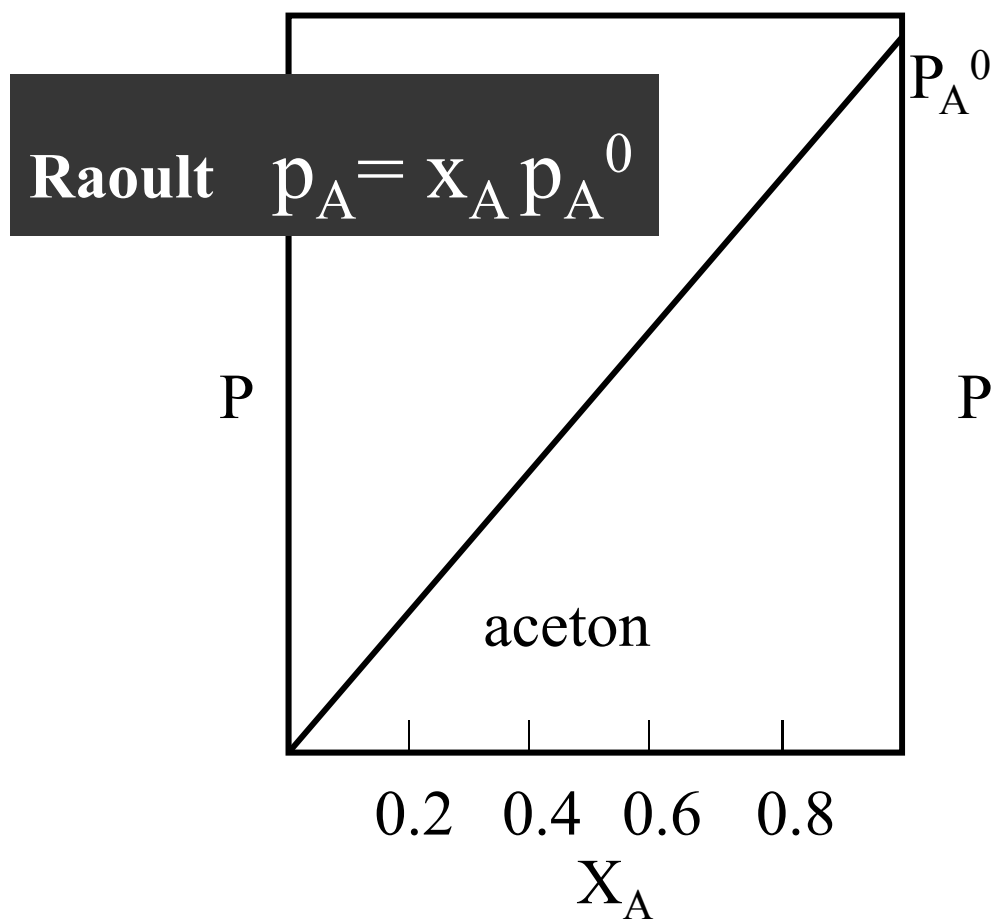
$$P_B = x_B P_B^\circ$$

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

Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze

Těkavější složka = vyšší tenze par

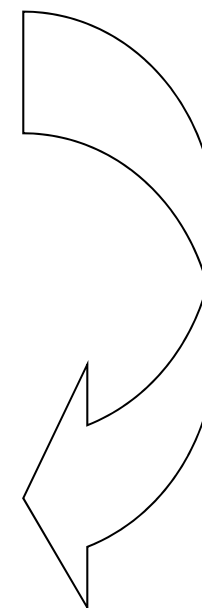
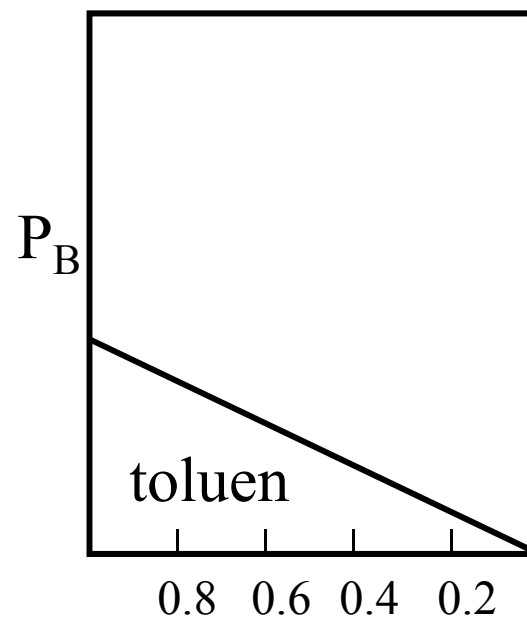
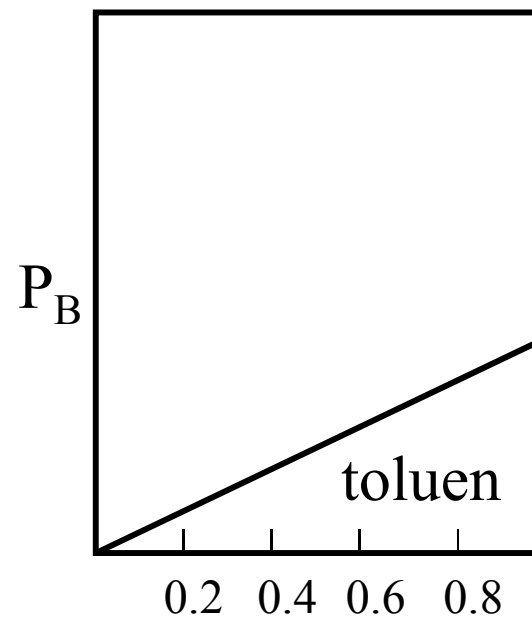
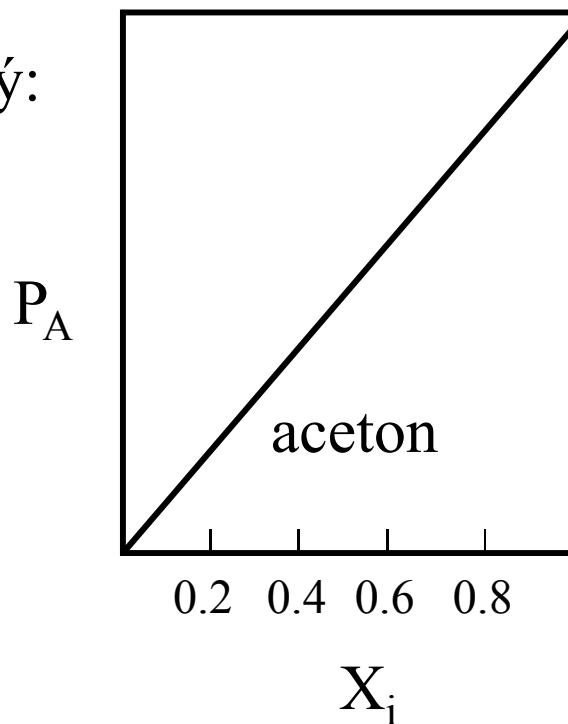
Izotermický: $T = \text{konst.}$



směs dvou kapalin: aceton a toluen

Tlak par v závislosti na složení kapalné fáze

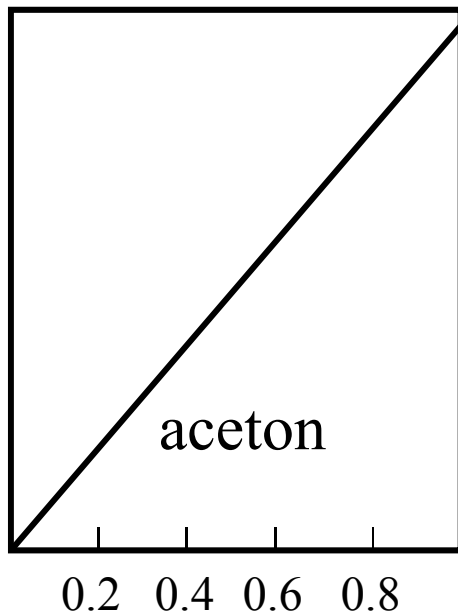
Izotermický:
 $T = \text{konst.}$



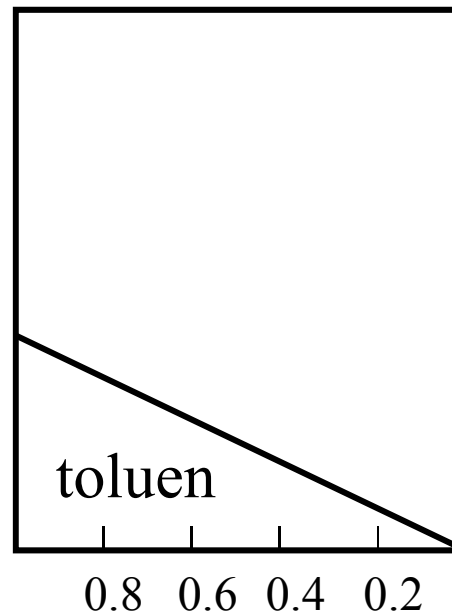
$$X_{\text{acetone}} + X_{\text{toluene}} = 1$$

Izotermický:
 $T = \text{konst.}$

P_A



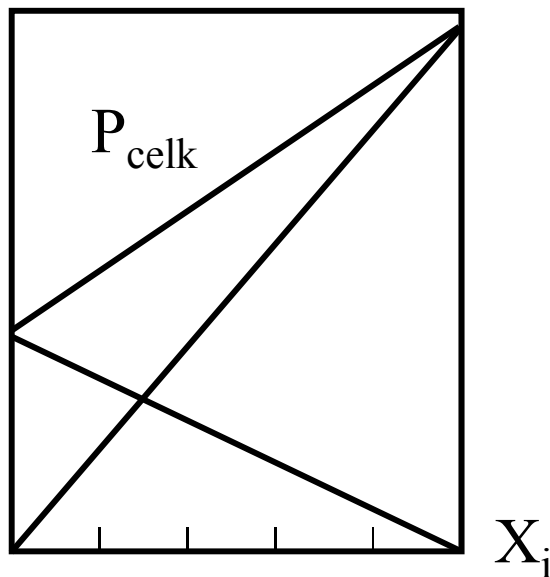
P_B



X_i

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

P



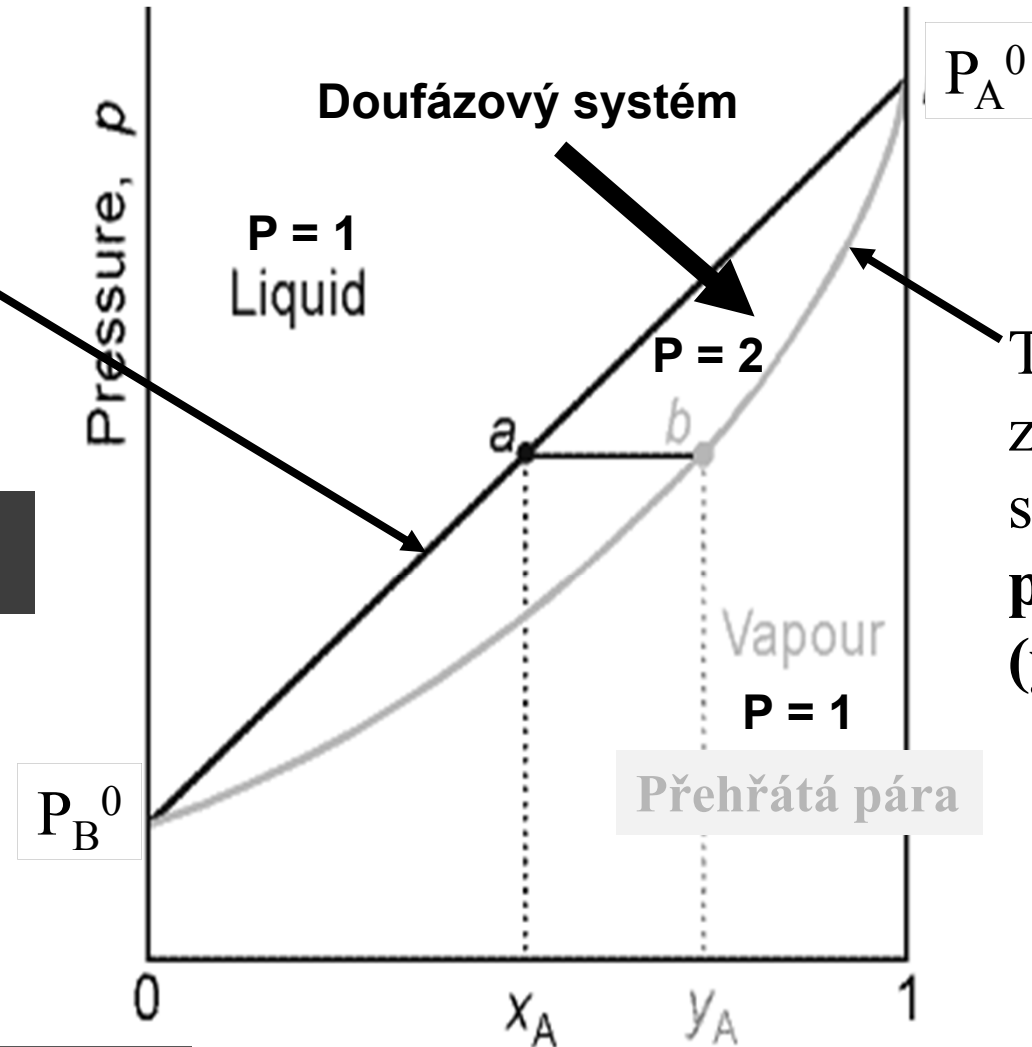
X_i

Fázový diagram pro dvousložkovou soustavu

$$P + V = C + 2$$

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

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



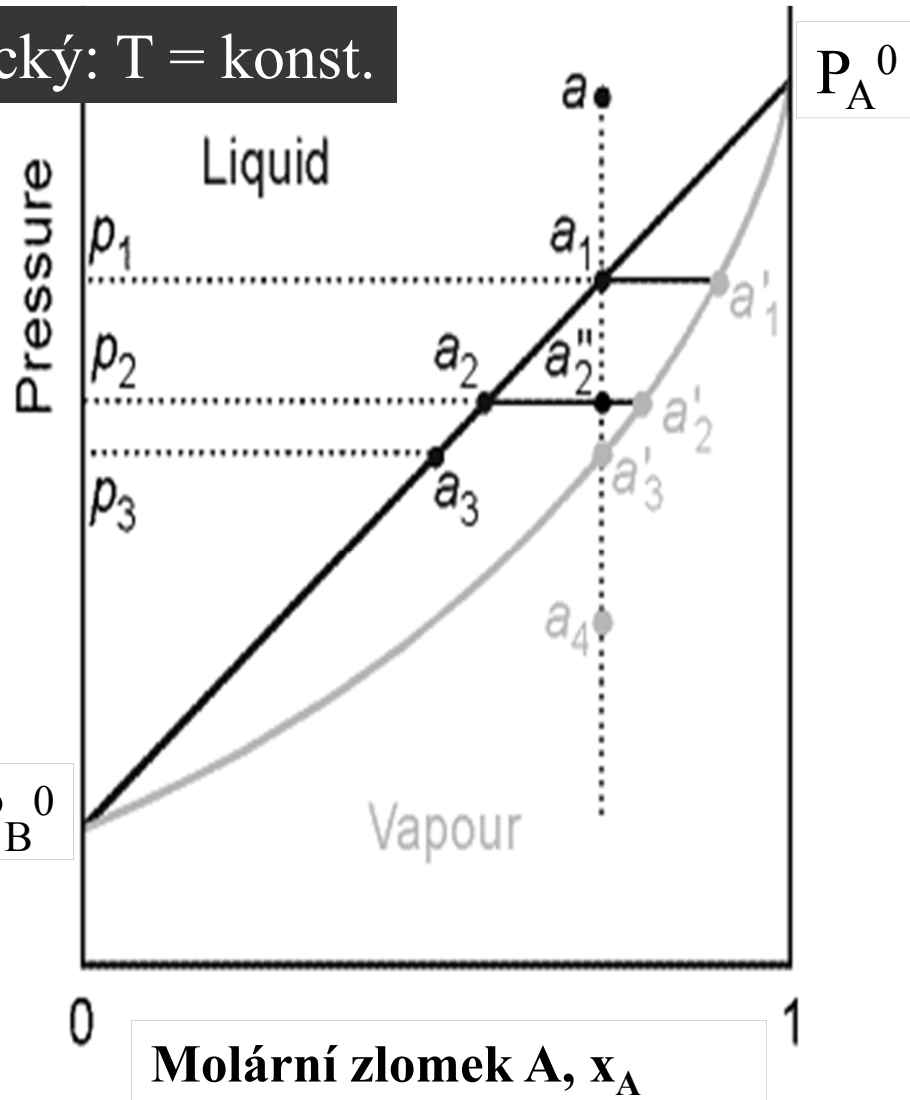
Tlak par v závislosti na složení **plynné fáze** (y_A)

Izotermický: $T = \text{konst.}$

Molární zlomek A

Destilace za konstantní T snižováním tlaku

Izotermický: $T = \text{konst.}$



P_A^0

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

B = méně
těkavá
složka =
nižší tenze
par

P_B^0

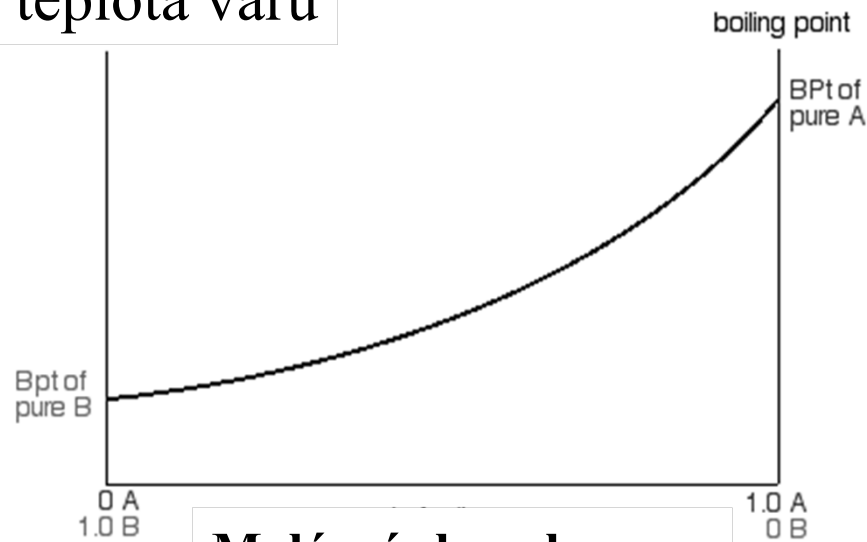
Molární zlomek A, x_A

Fázové diagramy

Izobarický: $p = \text{konst.}$

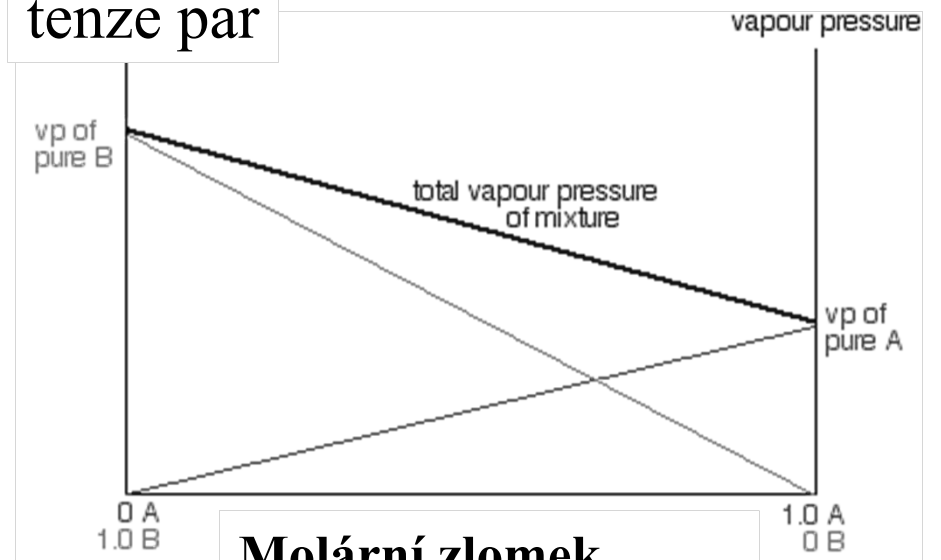
Izotermický: $T = \text{konst.}$

teplota varu



Molární zlomek

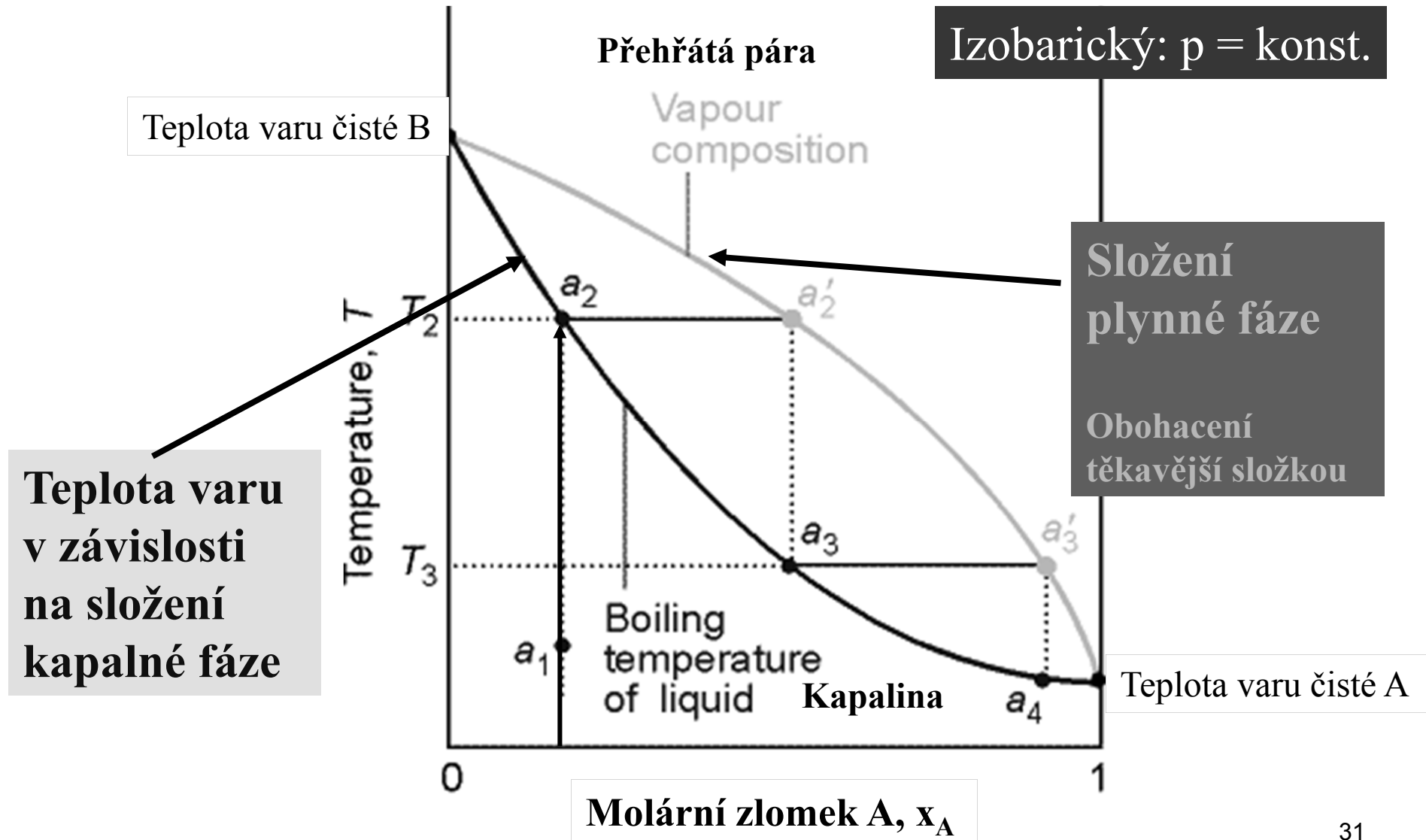
tenze par



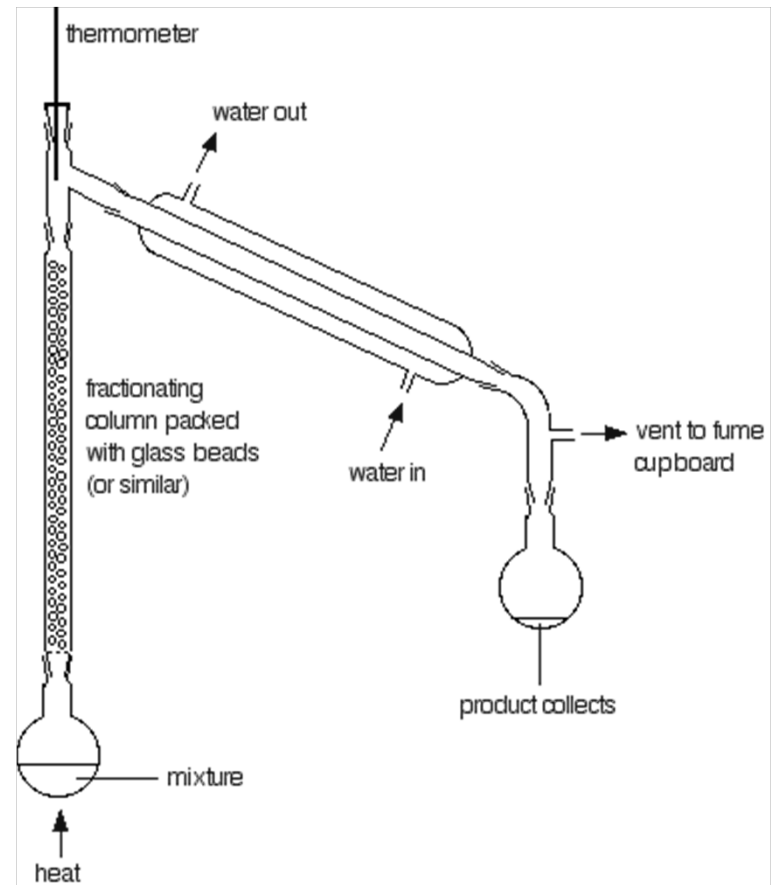
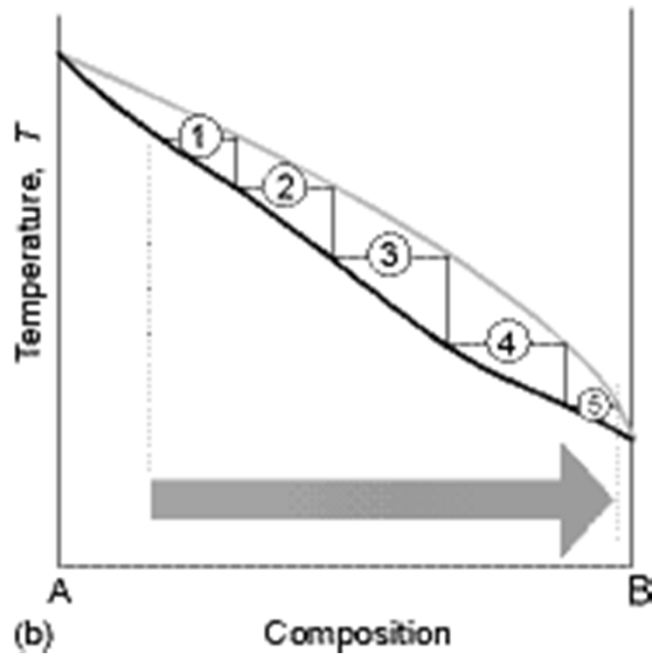
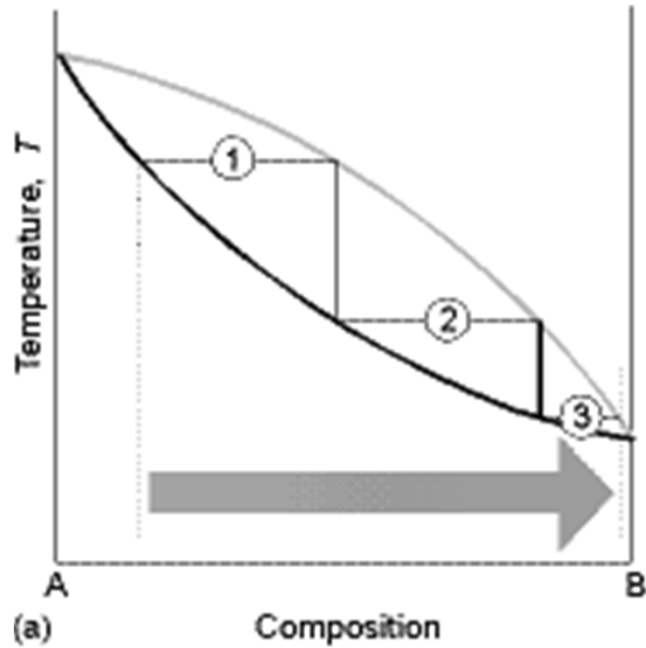
Molární zlomek

Těkavější složka = vyšší tenze par = nižší teplota varu

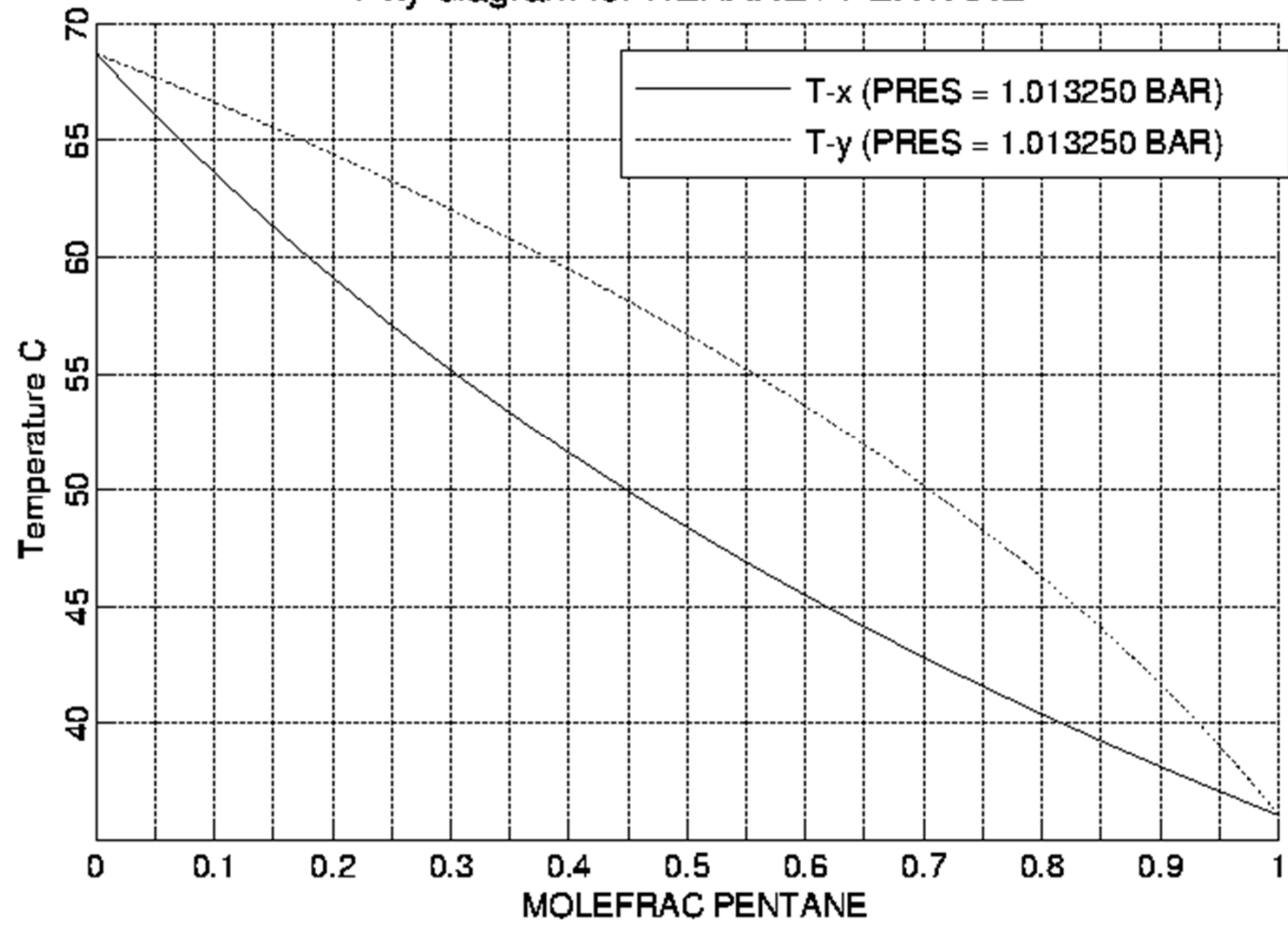
Destilace za konstantního p zvyšováním T



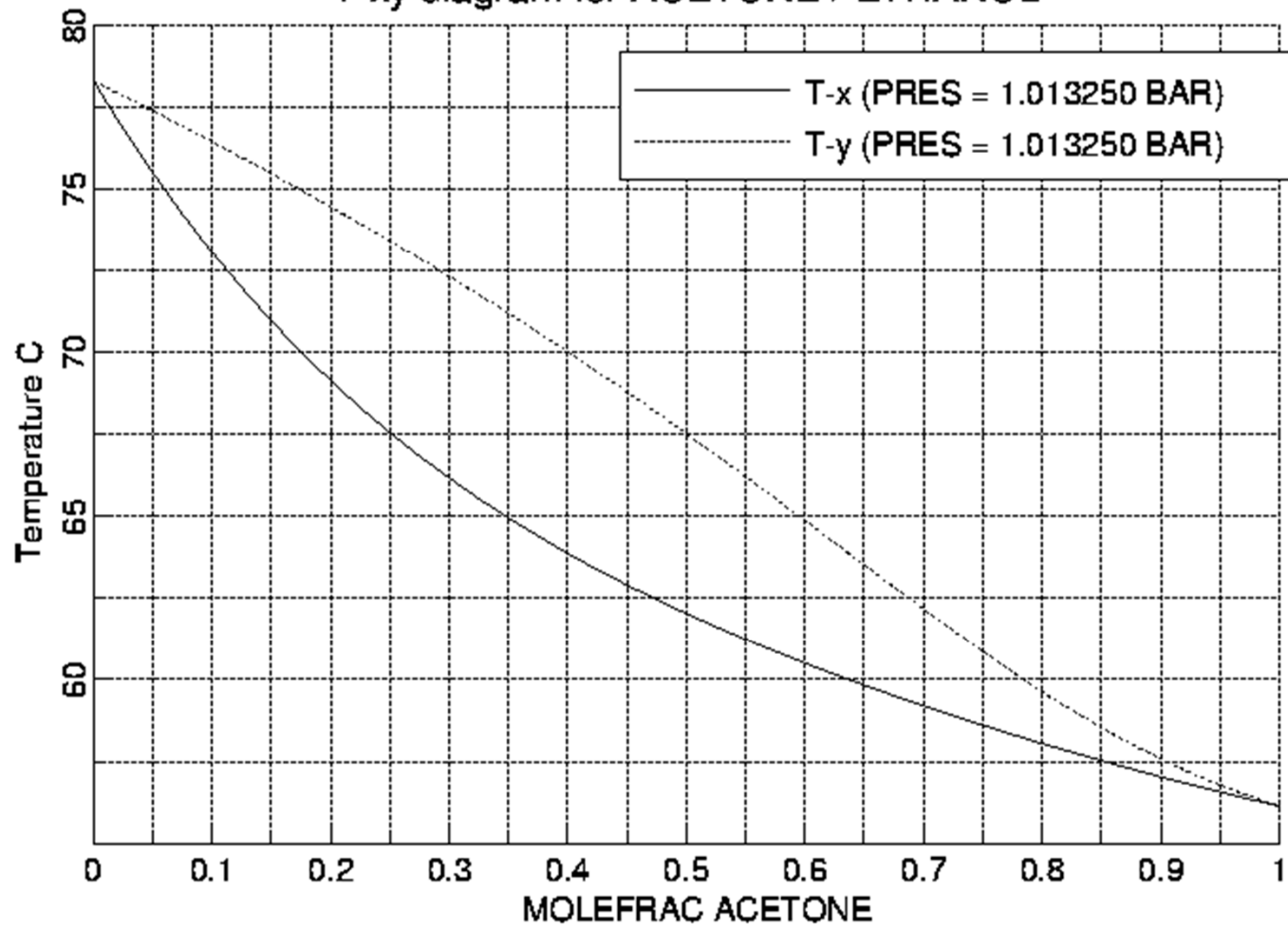
Frakční destilace



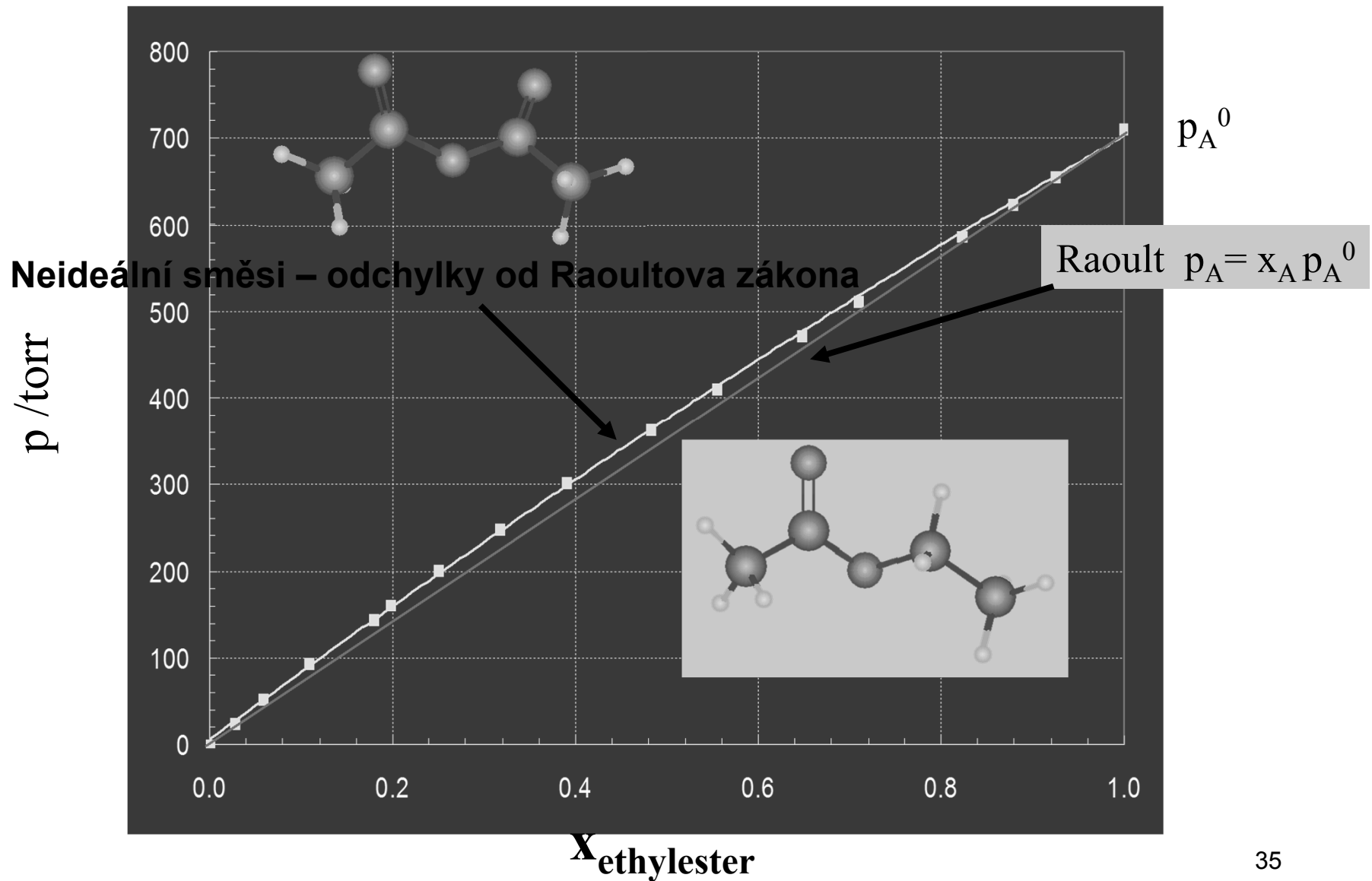
T-xy diagram for HEXANE / PENTANE



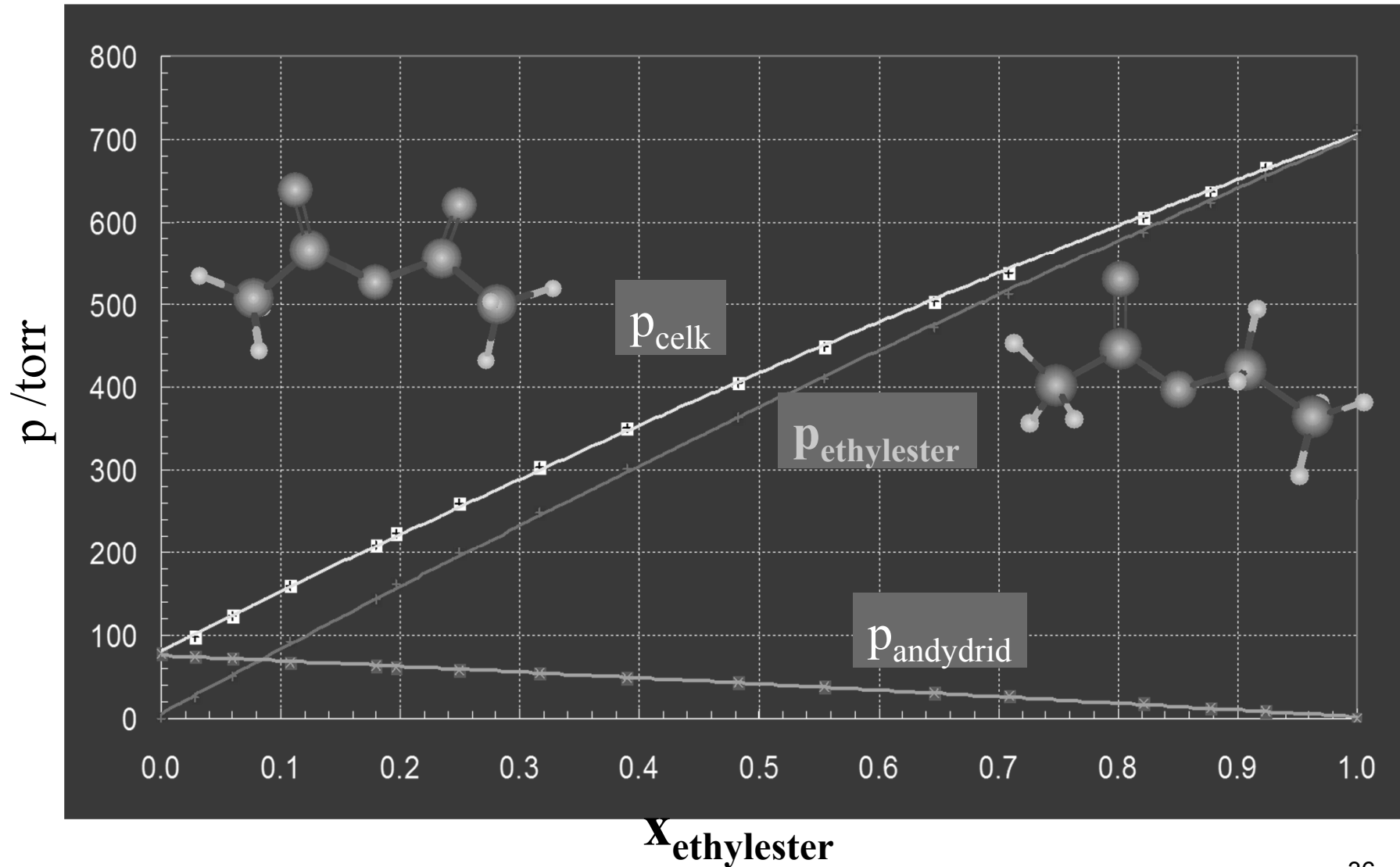
T-xy diagram for ACETONE / ETHANOL



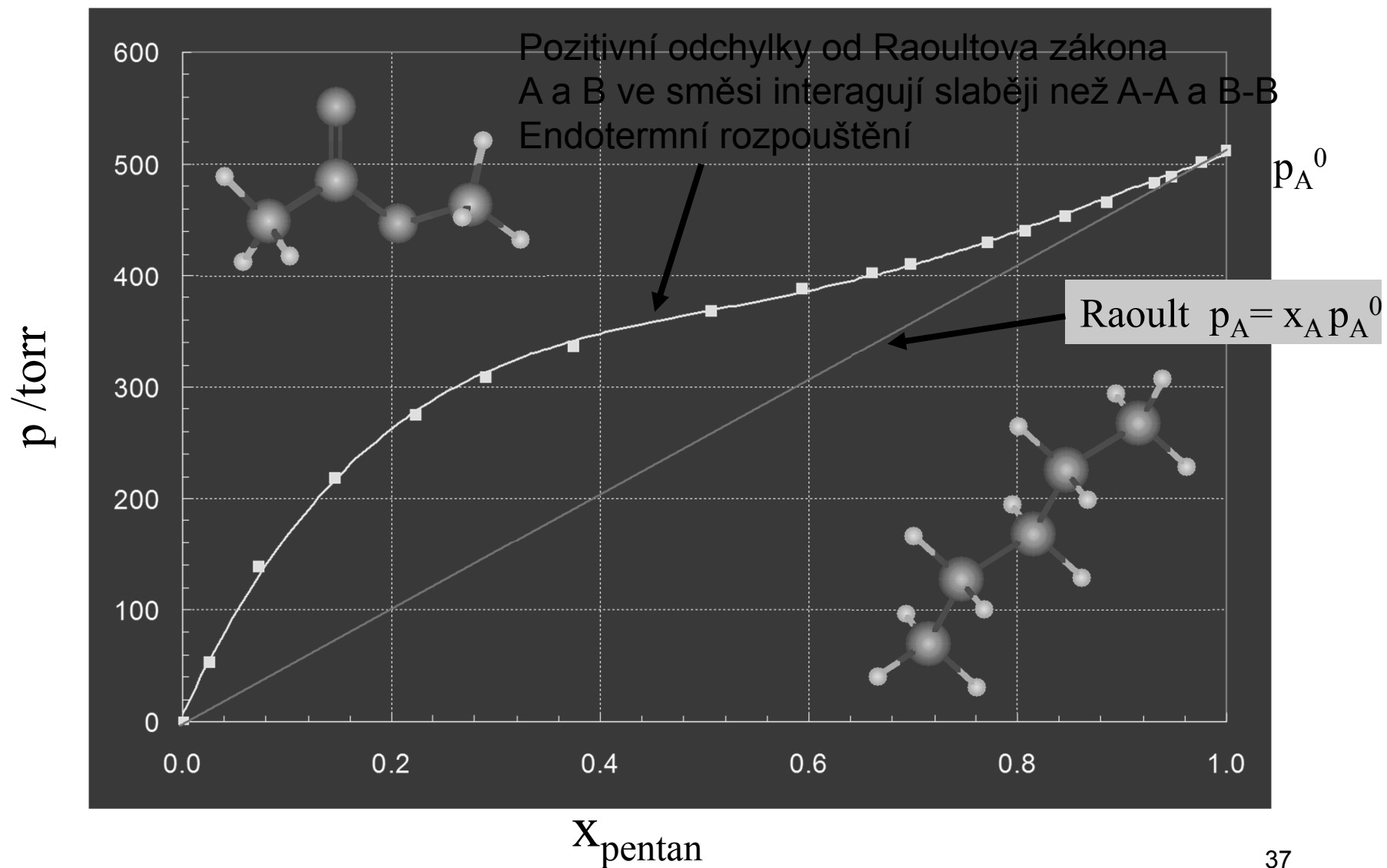
Tenze par ethylesteru kys. octové v anhydridu kys. octové



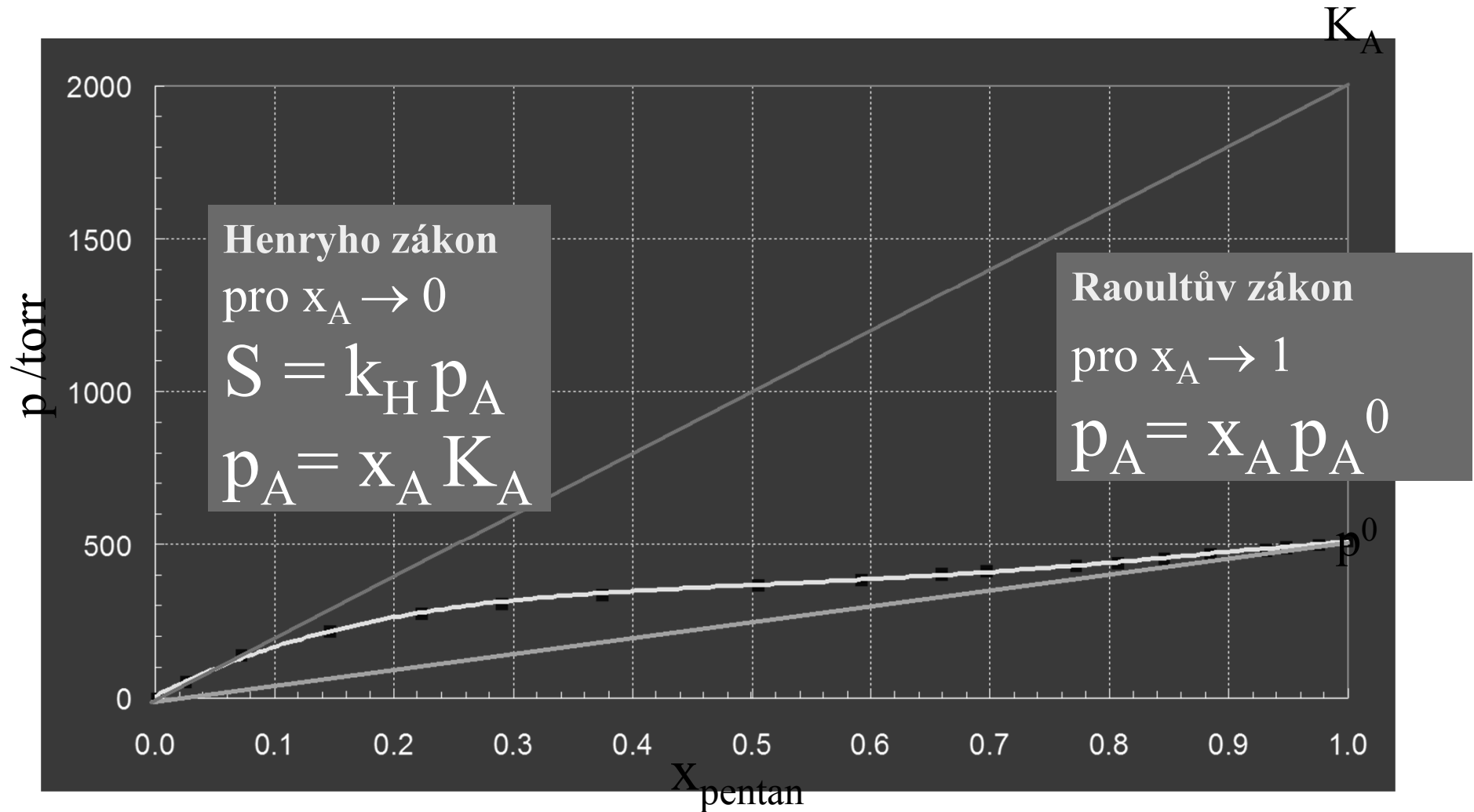
Celkový tlak ethylesteru a anhydridu kys. octové



n-Pentan v methylesteru kys. octové



Raoultův a Henryho zákon



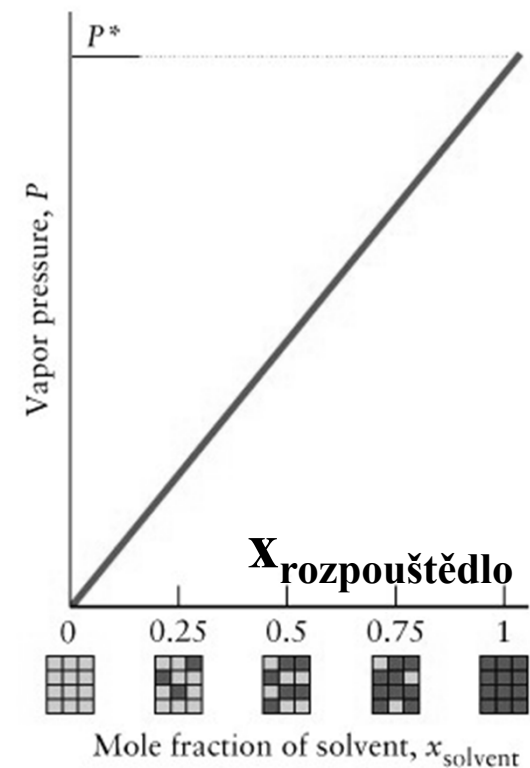
Raoultův zákon

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

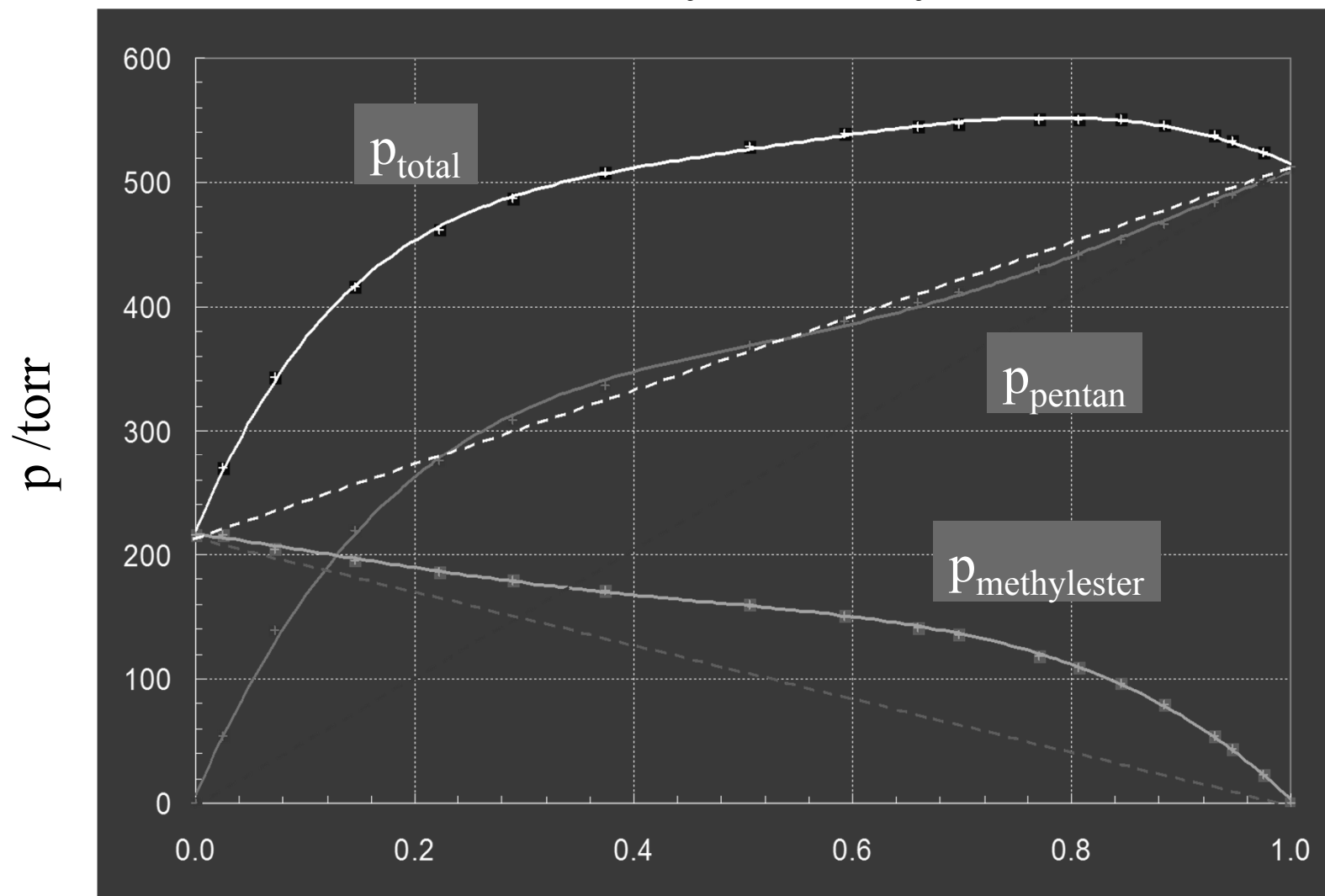
Molární rozpustnost je úměrná parciálnímu tlaku složky nad roztokem. Tlak páry složky je úměrný molárnímu zlomku v roztoku.

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

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

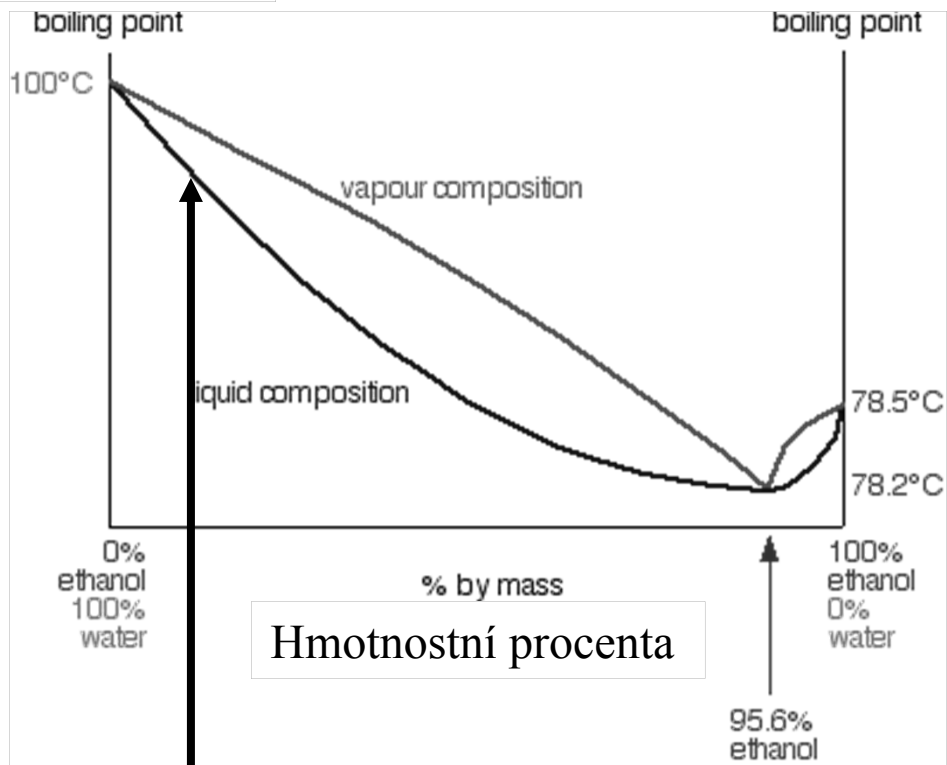


Izotermický $T = \text{konst.}$

X_{pentan}

Azeotropická směs s min. T_v (max. p)

teplota varu



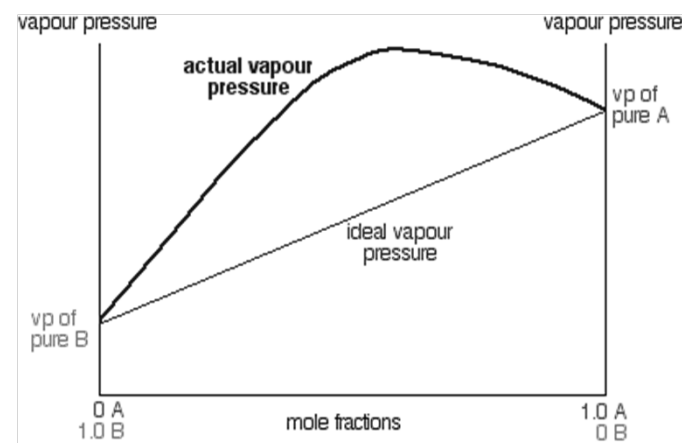
Frakční destilací lze získat ethanol max. 95.6% v destilátu a čistou vodu v destilačním zbytku

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

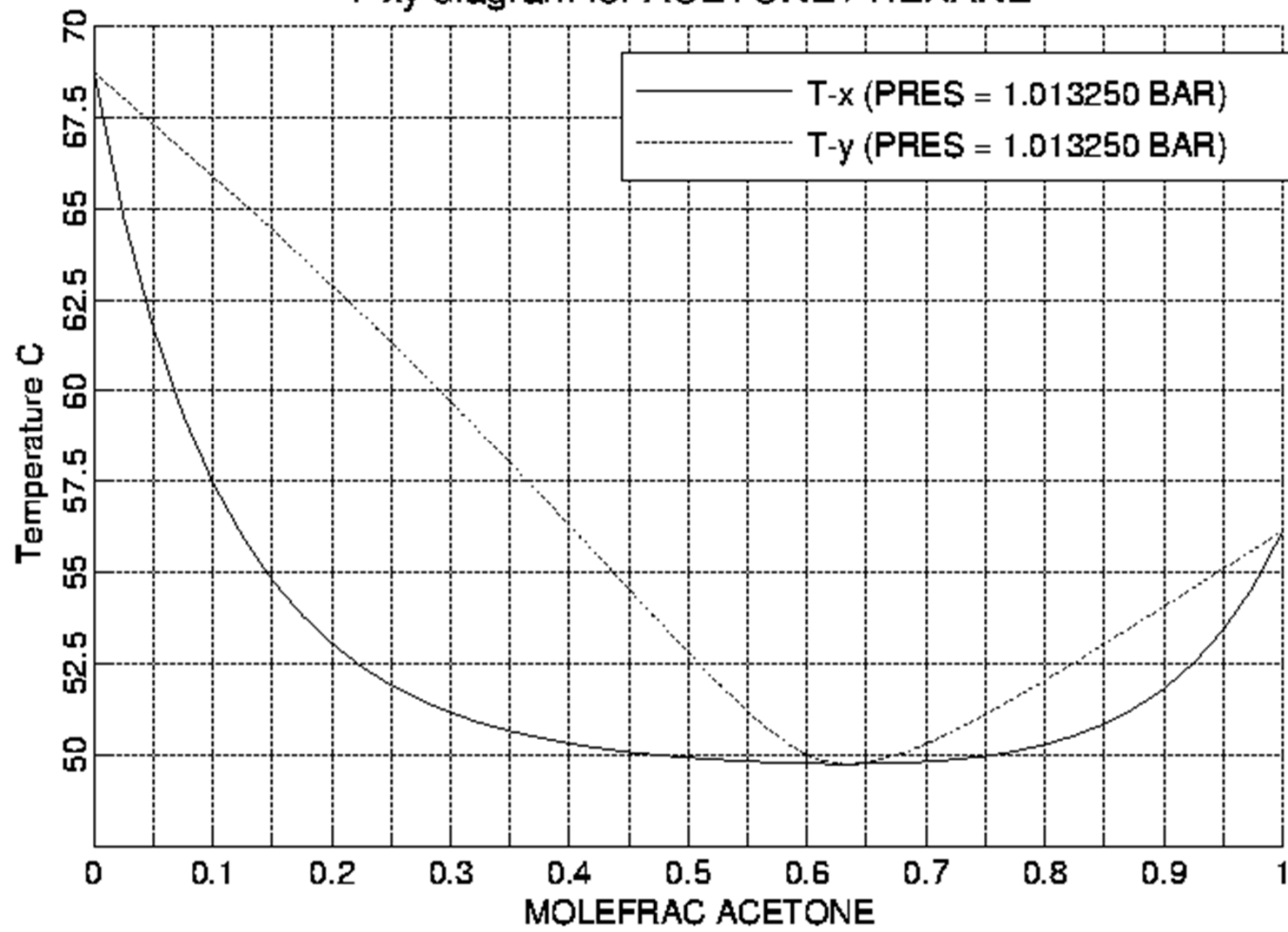
Endotermní rozpouštění



Frakční destilace

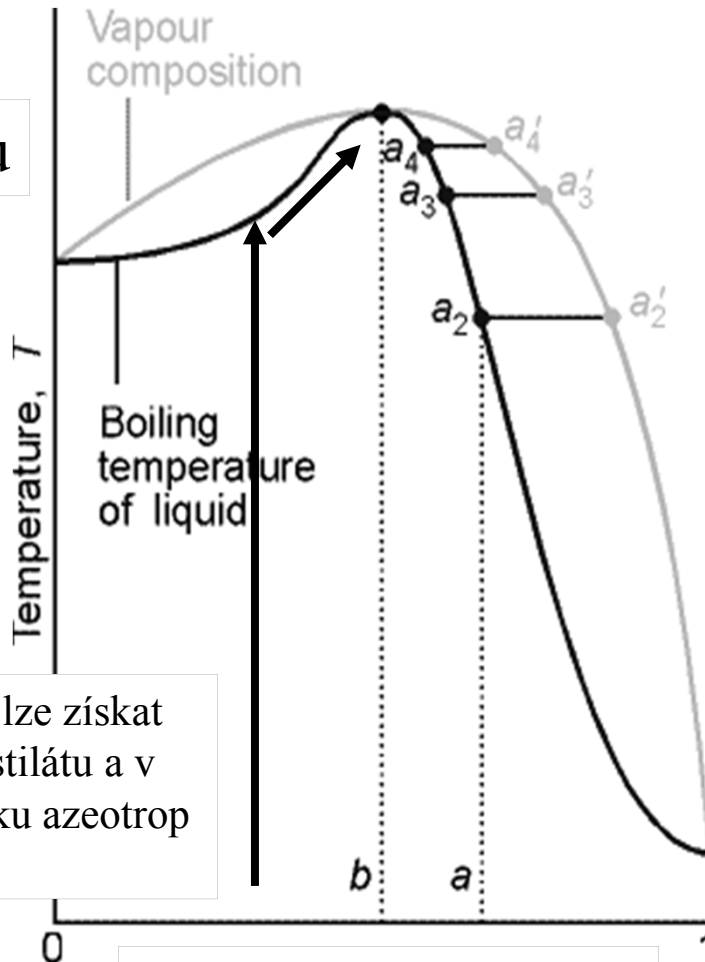


T-xy diagram for ACETONE / HEXANE



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%

Molární zlomek HCl

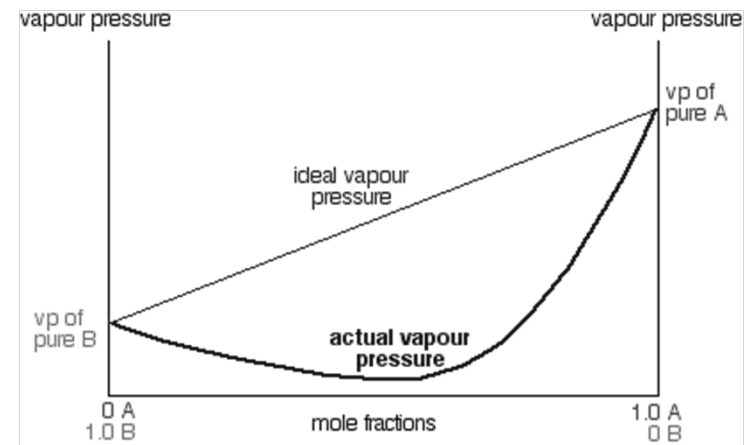
HCl – voda

108.584 °C

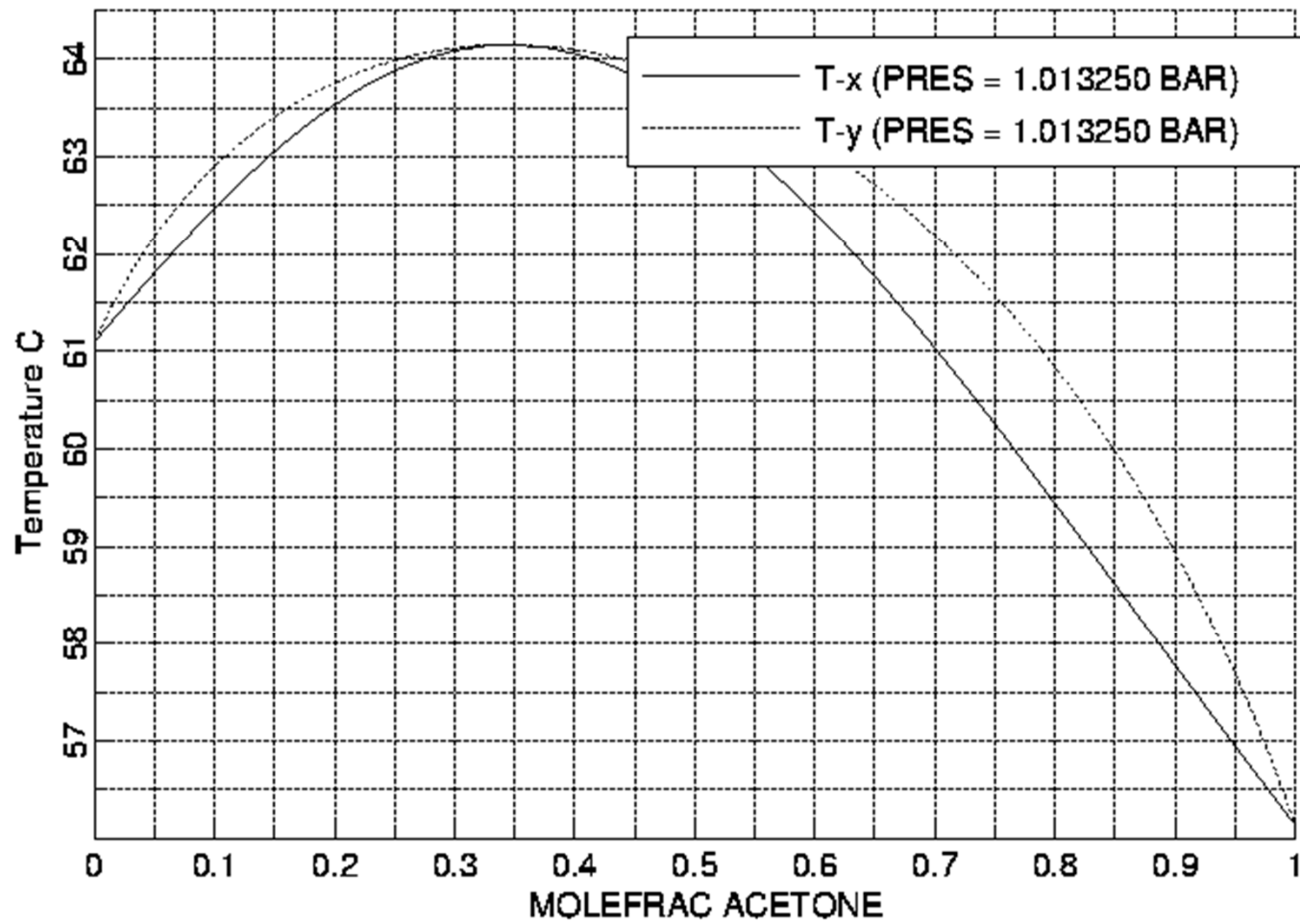
20.222 % HCl

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

Exotermní rozpouštění



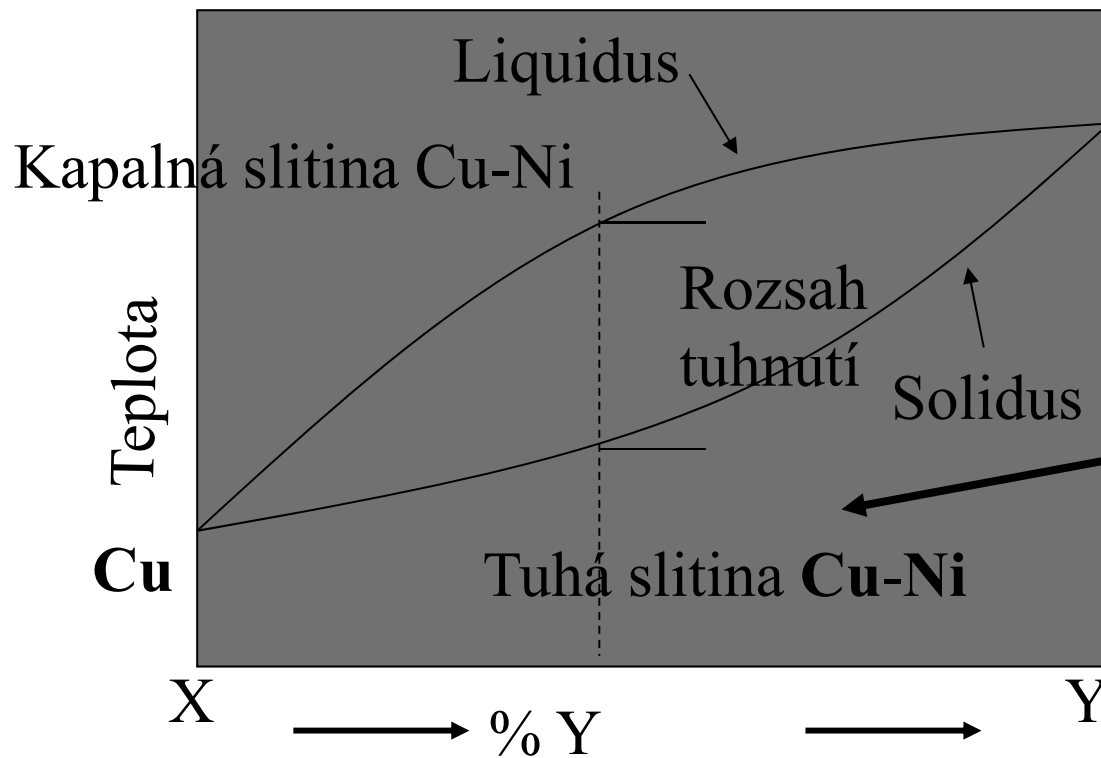
T-xy diagram for ACETONE / CHLOROFORM



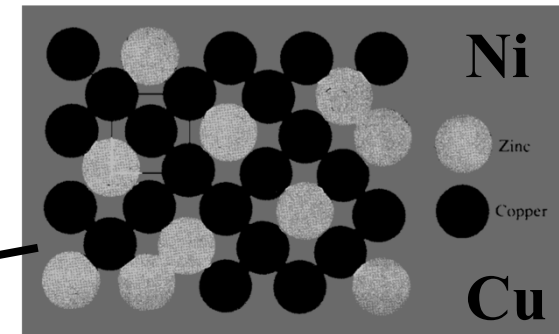
Dvě složky dokonale mísitelné v (l) i (s)

Izobarický: $p = \text{konst.}$

Substituční slitina Cu-Ni
Pevný roztok

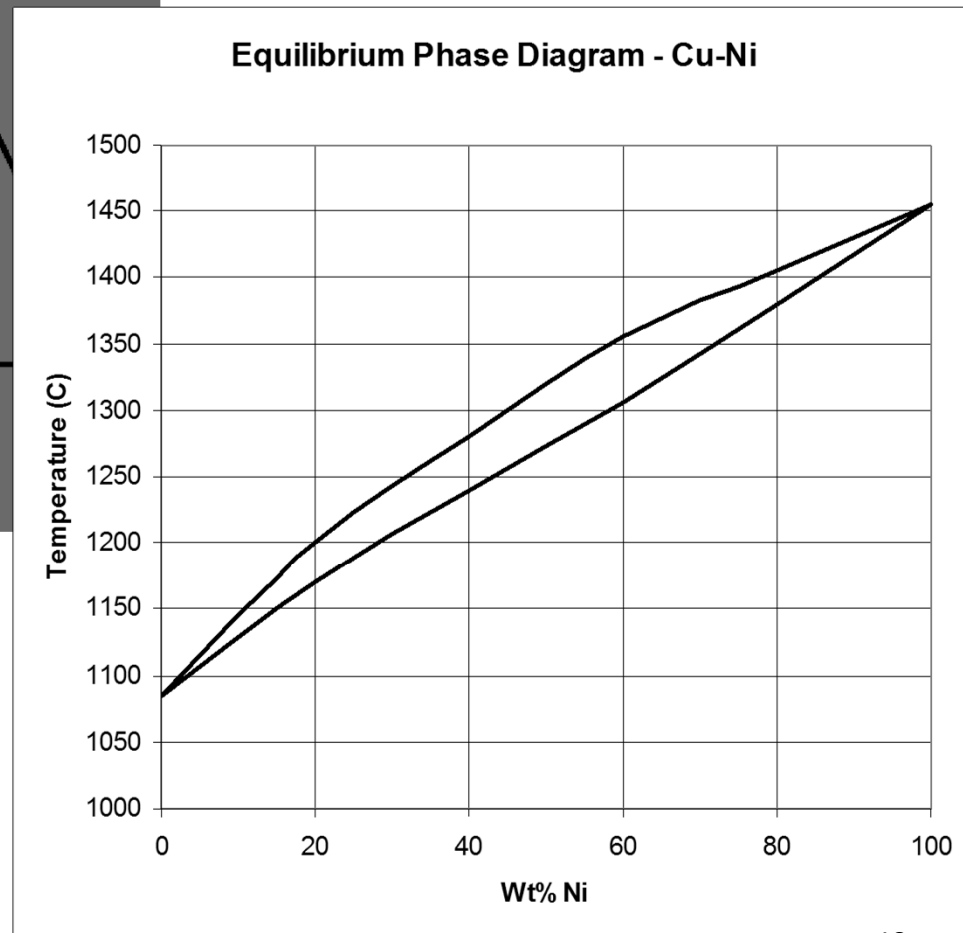
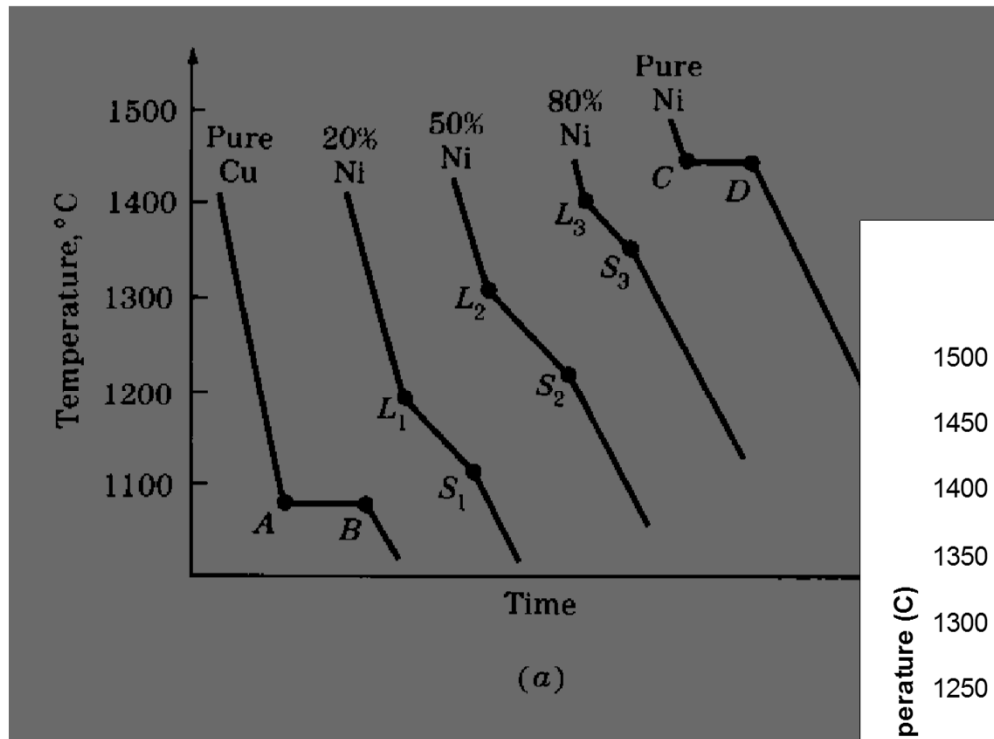


Ni – teplota tání



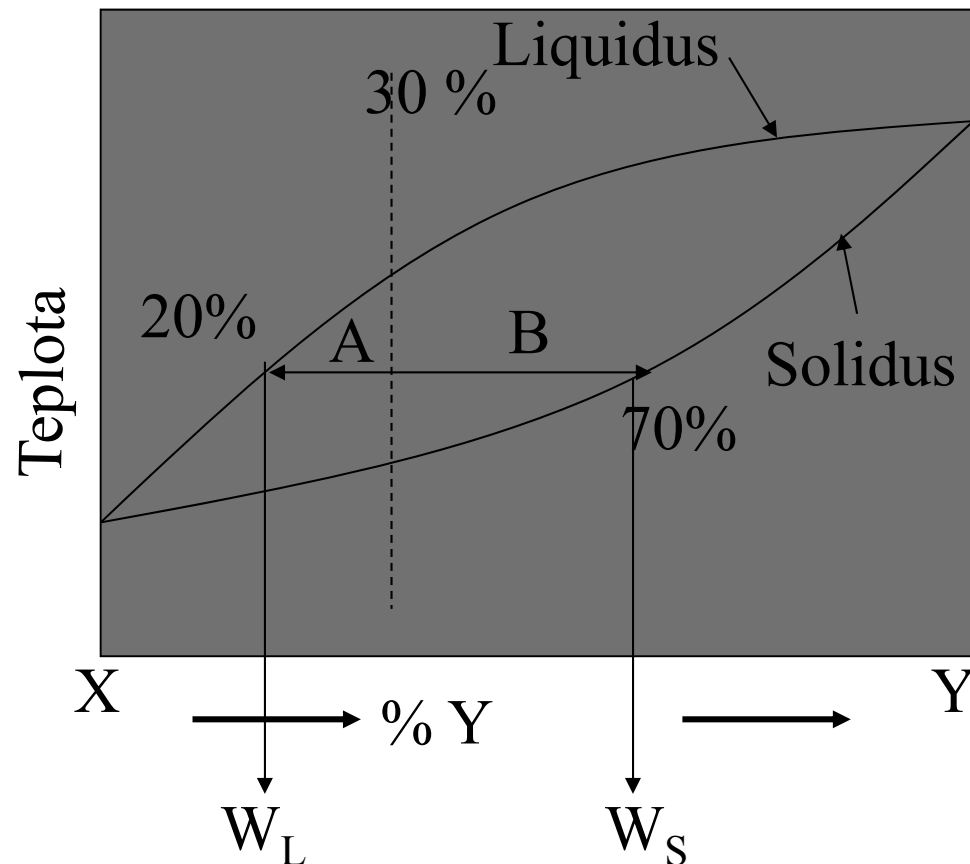
Poloměry $\pm 15\%$
Podobné elektronegativity
Podobné mocenství
Stejná krystalová struktura

Křivky tuhnutí slitiny Cu-Ni



Pákové pravidlo

Hmotnostní poměr kapalné a pevné fáze



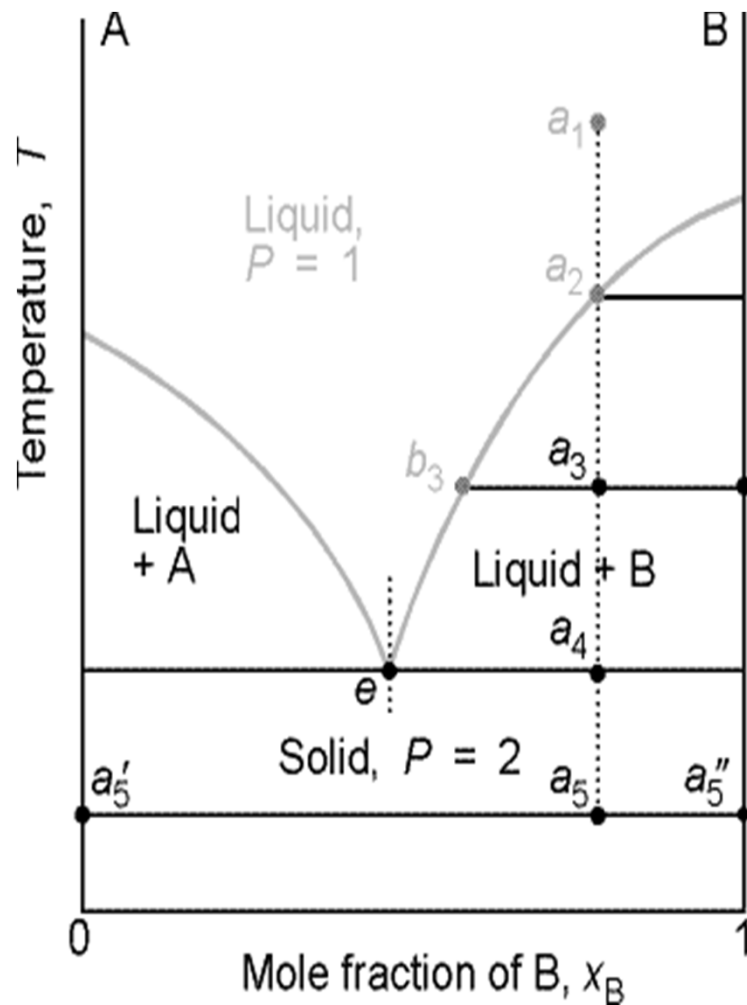
$$W_S = A / (A + B)$$

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

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

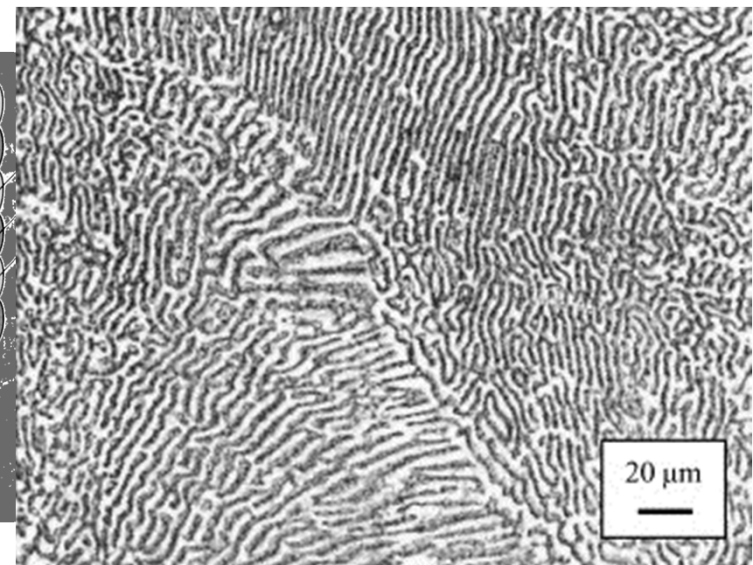
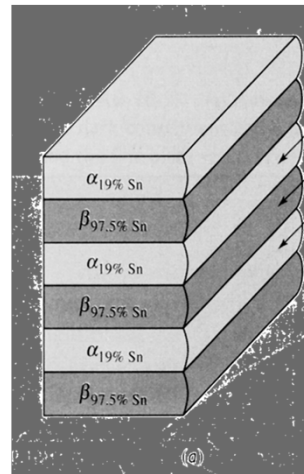
$$\%W_L = \frac{70 - 30}{70 - 20} * 100$$

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



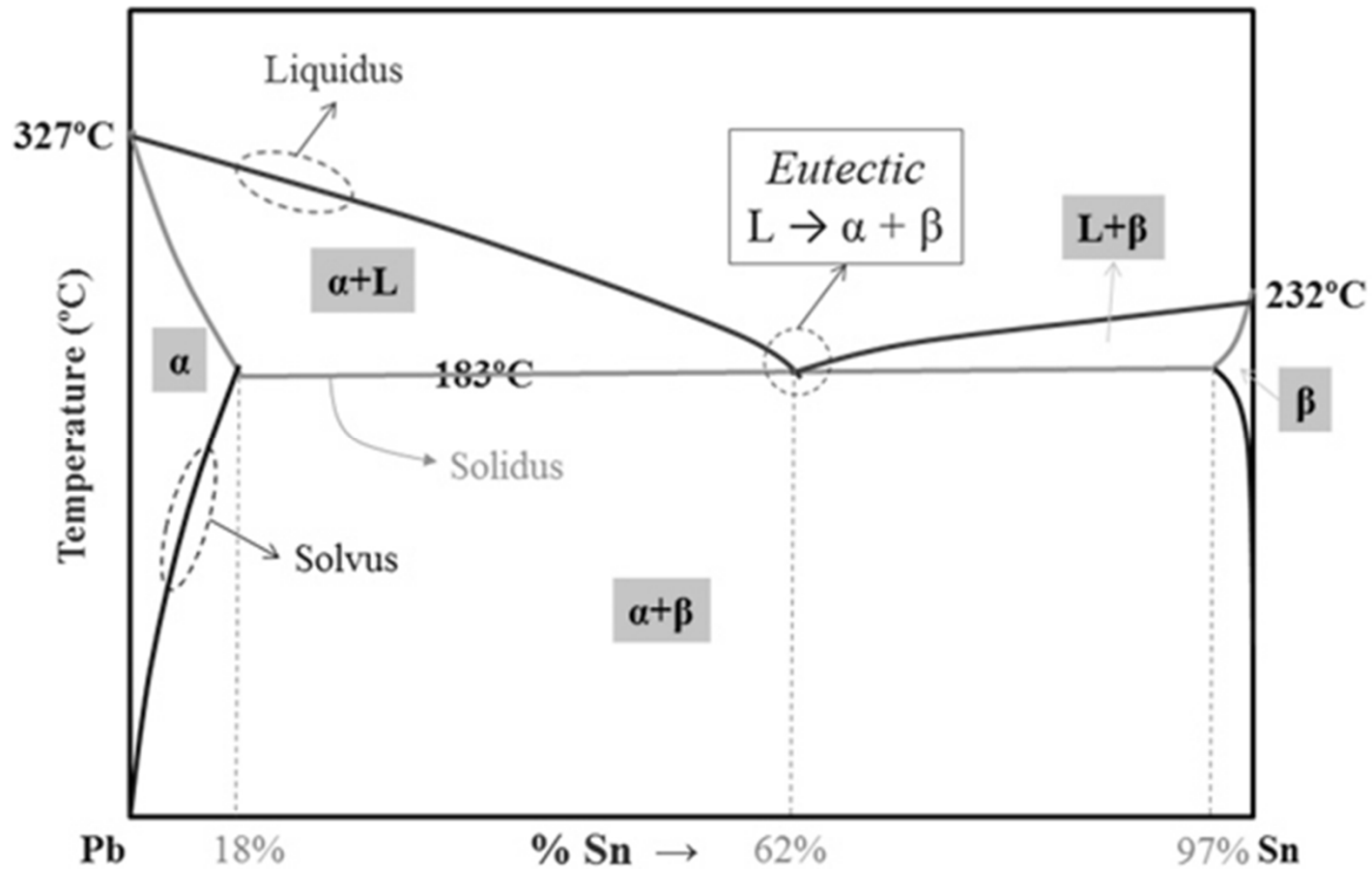
Eutektikum

Při eutektickém složení taje směs při nejnižší teplotě přímo na kapalinu

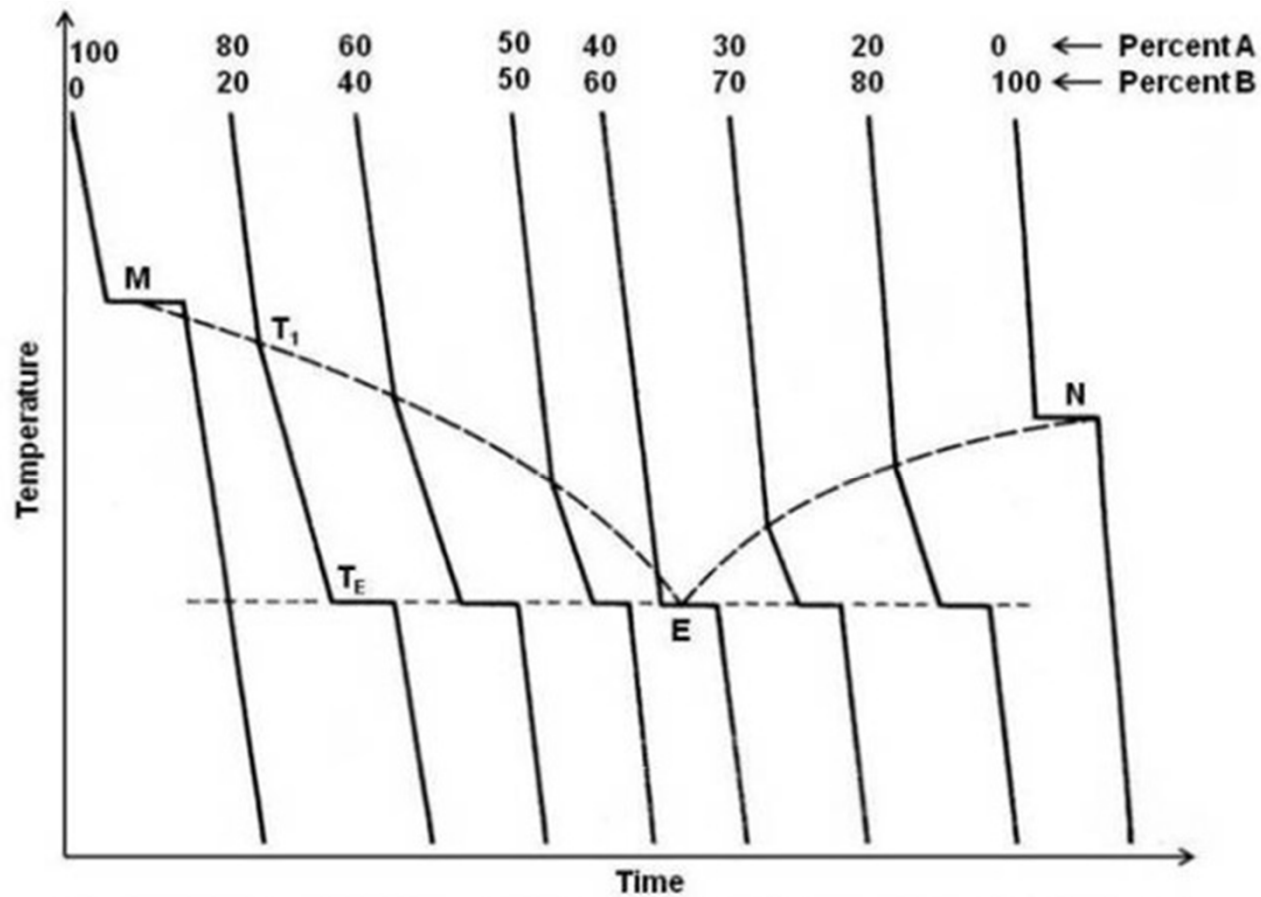


Pb-Sn pájka

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

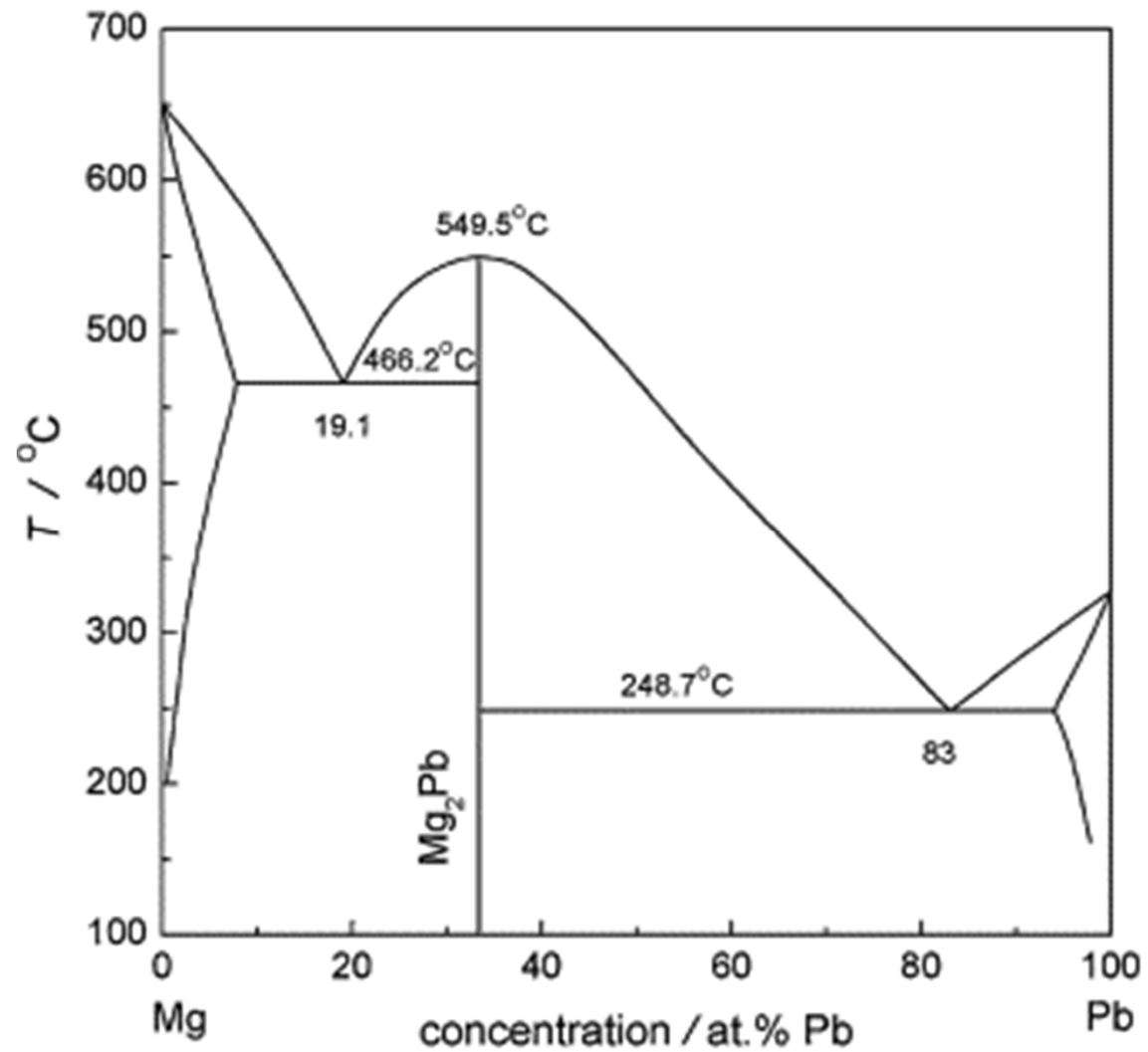


Termická analýza eutektika

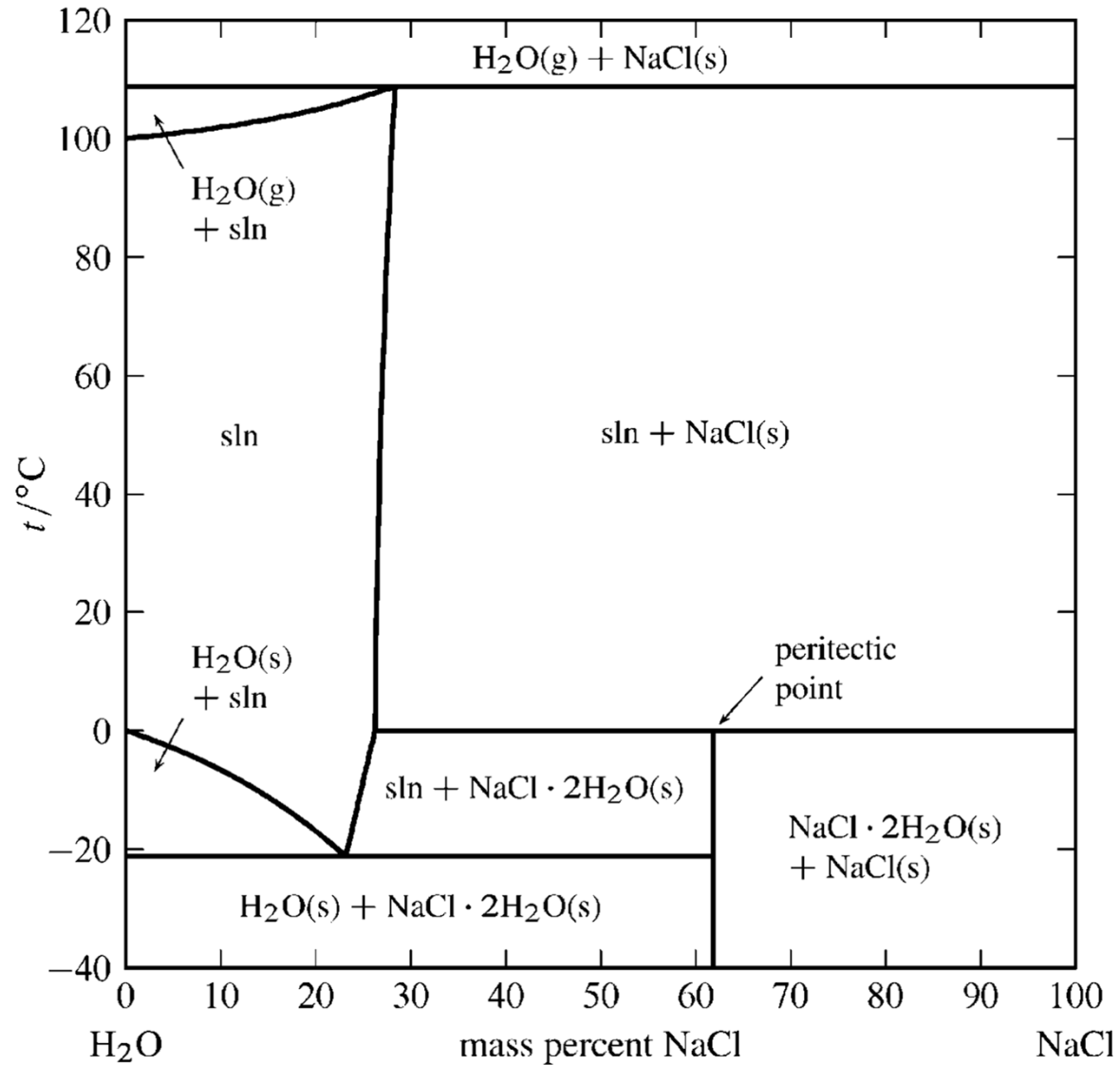


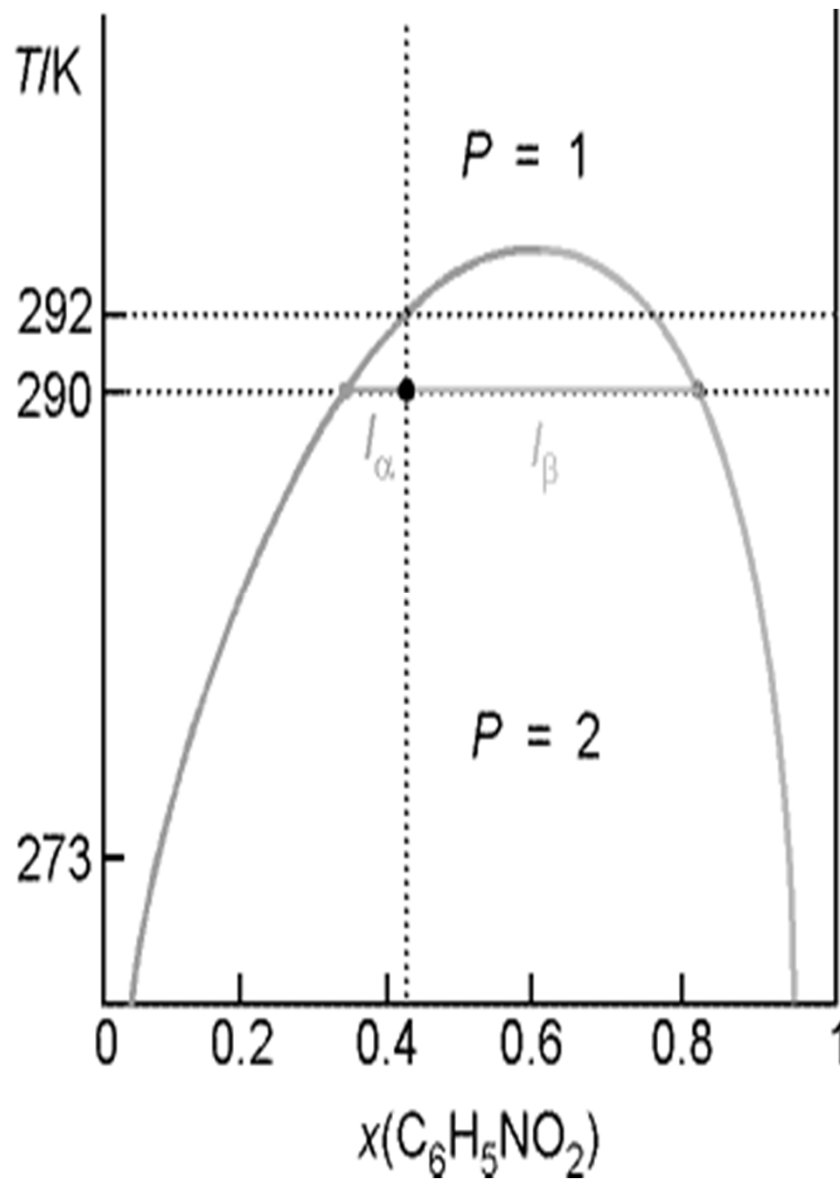
Cooling curves for a series of alloys of two metals that are insoluble in the solid state

Fázový diagram intermetalické sloučeniny



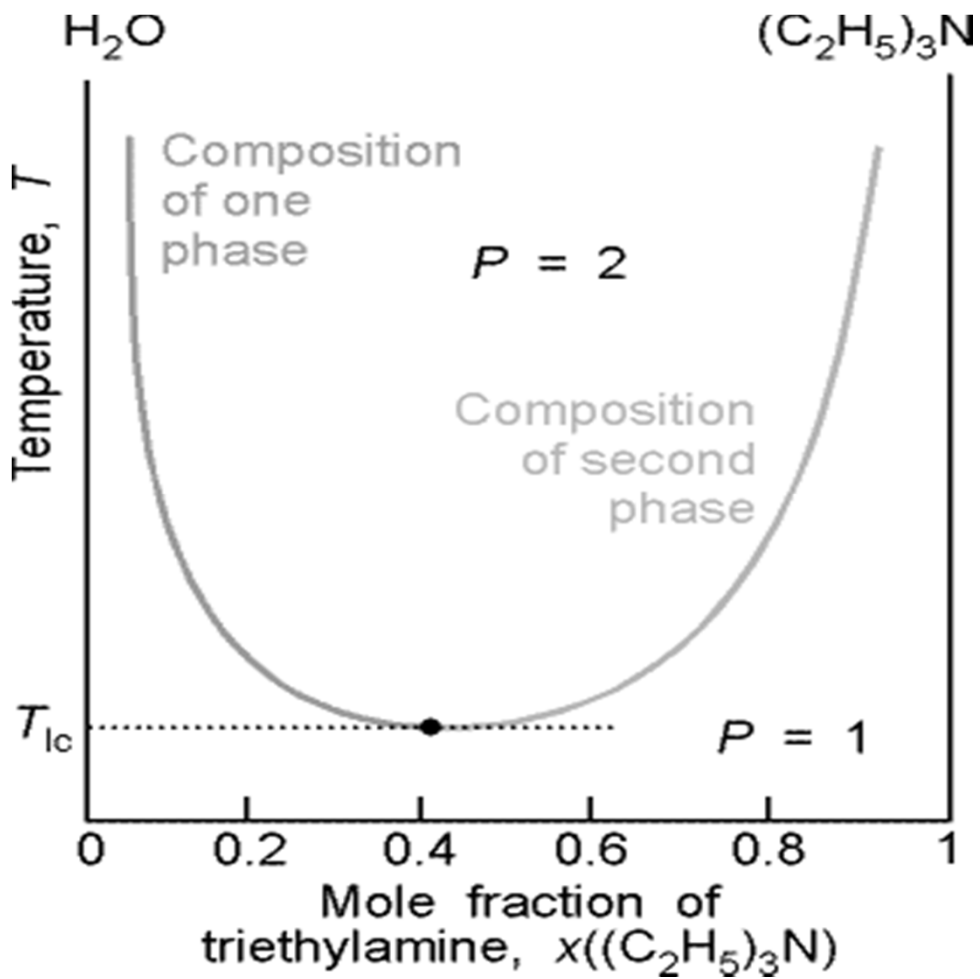
Fázový diagram sůl - voda





Omezeně mísitelné kapaliny
Hexan- nitrobenzen

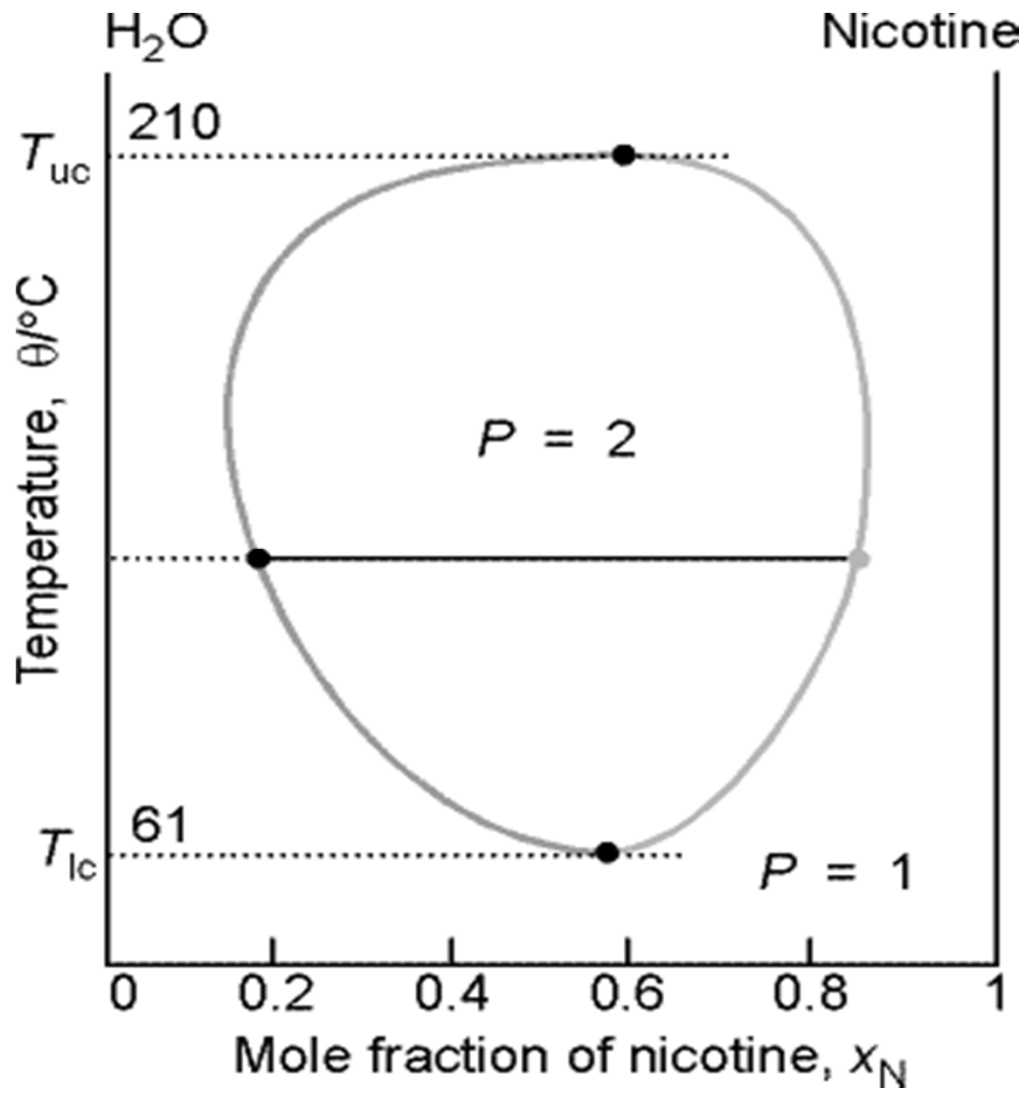
Horní kritická teplota



Omezeně mísitelné kapaliny

Voda - triethylamin

Dolní kritická teplota



Omezeně mísitelné kapaliny
Voda - nikotin

Dolní a horní kritická teplota