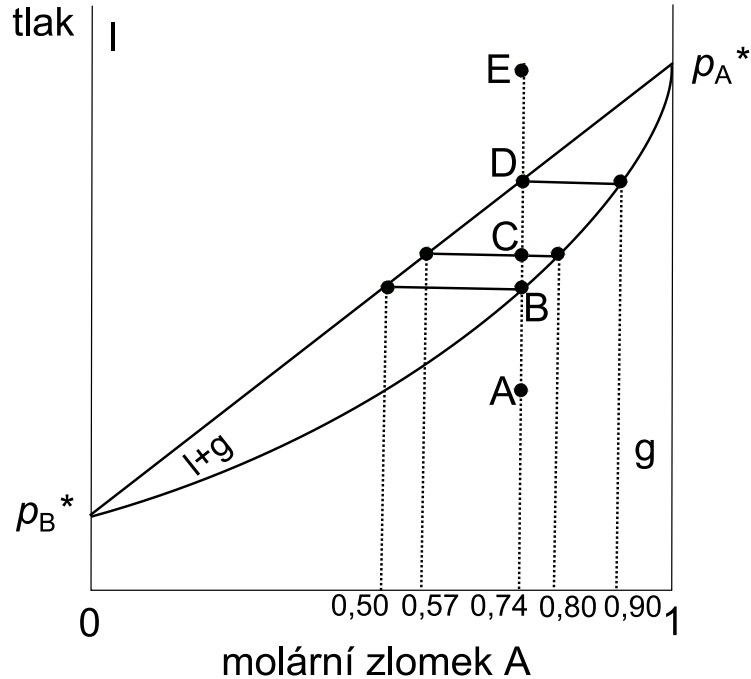


6. Fázové diagramy – řešení

1. Na obrázku je neúplný fázový diagram směsi látek A a B.

(i) Popište svislou osu, identifikujte body Y_1 a Y_2 a rozhodněte, která z látek A a B je těkavější.

Řešení:



Na svislé ose může být buď teplota, nebo tlak (jedna z těchto veličin je na svislé, druhá je konstantní). Z popisu plochy ohraničené křivkami (l+g) vyplývá, že jedna z neoznačených ploch (nad a pod křivkami) odpovídá kapalnému a druhá plynnému skupenství. Proto pokud by šlo o izotermický fázový diagram, tj. pokud by na svislé ose byl tlak, křivky v diagramu by představovaly celkový tlak obou složek v jednotlivých fázích. Z Raoultova zákona ($p_j = x_j p_j^*$) vyplývá, že pro celkový tlak par obou složek v roztoku platí

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

což je rovnice přímky ($y = ax + b$). Pokud by tedy na svislé ose byl tlak, jedna z křivek ve fázovém diagramu (ta odpovídající celkovému tlaku par obou složek v roztoku) by musela být přímka. Pokud by šlo o izobarický fázový diagram, tj. pokud by na svislé ose byla teplota, ve fázovém diagramu by žádná přímka nebyla. V tomto případě tedy jde o izotermický fázový diagram, tj. na svislé ose je tlak.

Představují-li křivky ve fázovém diagramu celkový tlak obou složek a je-li molární zlomek látky A v bodě Y_1 roven 0, tj. jde-li o čistou látku B, pak bodem Y_1 musí být tlak par čisté složky B, tj. p_B^* . Analogicky, je-li molární zlomek látky A v bodě Y_2 roven 1, tj. jde-li o čistou složku A, pak bodem Y_2 musí být tlak par čisté složky A, tj. p_A^* . Z polohy bodů Y_1 a Y_2 na svislé ose vyplývá, že hodnota p_A^* je větší než hodnota p_B^* . Složka A je tedy těkavější.

(ii) Jaká stavová veličina je v tomto případě konstantní?

Řešení: teplota (viz výše)

(iii) Bude-li se hodnota veličiny na svislé ose zvyšovat, bude systém postupně procházet stavy, které odpovídají bodům A-E. Určete, v jakém skupenství se směs bude nacházet, jaký bude poměr látkových množství v obou fázích a složení obou fází v jednotlivých bodech.

Řešení:

Bude-li vnější tlak nižší než celkový tlak par složek roztoku, roztok vyvře a směs bude existovat v plynné fázi. Plocha pod křivkami na uvedeném fázovém diagramu tedy odpovídá plynné fázi. **V bodě A** se tedy směs bude nacházet jen v plynné fázi. Molární zlomek látky A (y_A) bude roven 0,74 a molární zlomek látky B (y_B) bude roven 0,26 ($y_B = 1 - y_A$). Skupenství směsi a složení přítomných fází se s rostoucím tlakem nezmění, dokud se nedostaneme do bodu B

V bodě B směs začne kondenzovat. Směs se bude dále nacházet v plynné fázi, jejíž složení bude stejné jako doposud, tj. molární zlomek látky A (y_A) bude roven 0,74 a molární zlomek látky B (y_B) bude roven 0,26, kromě plynné fáze se však začne tvořit i fáze kapalná, která s plynnou fází bude v rovnováze. Molární zlomek látky A (x_A) i molární zlomek látky B (x_B) v kapalně fázi bude roven 0,50 ($x_B = 1 - x_A$). Poměr látkových množství v obou fázích určíme pomocí pákového pravidla:

$$n_g(0,74 - 0,50) = n_l(0,74 - 0,50)$$
$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{0,74 - 0,50}{0,74 - 0,50} = \frac{0,24}{0} = \infty$$

V bodě 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.

Bude-li tlak dál růst, podíl složky A v obou fázích bude růst a podíl složky B bude v obou fázích naopak klesat. Současně bude klesat podíl plynné fáze. **V bodě C** bude molární zlomek látky A v plynné fázi (y_A) roven 0,80, molární zlomek látky B v plynné fázi (y_B) bude roven 0,20, molární zlomek látky A v kapalně fázi (x_A) bude roven 0,57 a molární zlomek látky B v kapalně fázi (x_B) bude roven 0,43. Poměr látkových množství v obou fázích určíme pomocí pákového pravidla:

$$n_g(0,80 - 0,57) = n_l(0,74 - 0,57)$$
$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{0,74 - 0,57}{0,80 - 0,57} = \frac{0,17}{0,06} = 2,83$$

V bodě C je tedy plynné fáze asi 2,83 krát více než fáze kapalně.

V bodě D bude molární zlomek látky A v plynné fázi (y_A) roven 0,90, molární zlomek látky B v plynné fázi (y_B) bude roven 0,10, molární zlomek látky A v kapalně fázi (x_A) bude roven 0,74 a molární zlomek látky B v kapalně fázi (x_B) bude roven 0,26. Z pákového pravidla

$$n_g(0,90 - 0,74) = n_l(0,74 - 0,74)$$
$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{0,74 - 0,74}{0,90 - 0,74} = \frac{0}{0,16} = 0$$

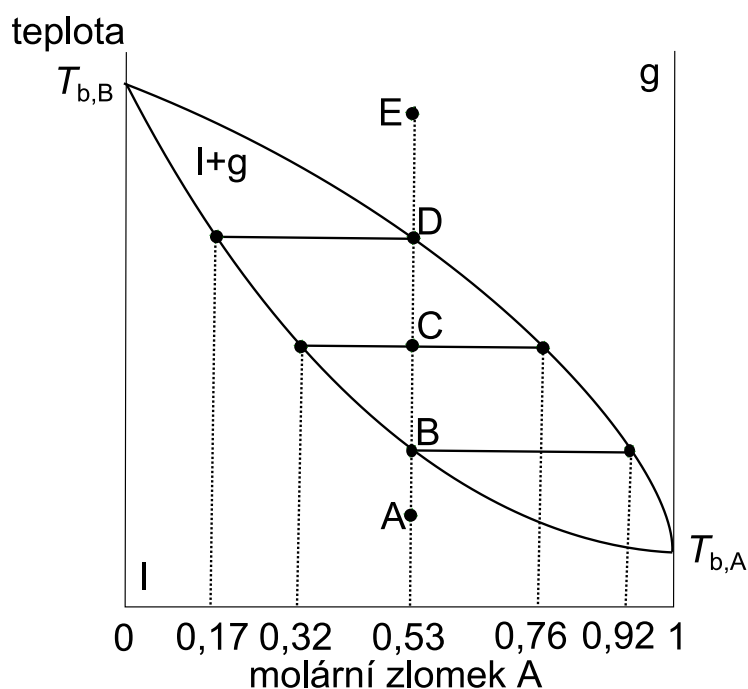
však vyplývá, že plynné fáze bude v bodě D už pouze stopové množství a téměř veškerá směs se bude nacházet ve fázi kapalné.

Při dalším zvyšování tlaku plynná fáze úplně vymizí, tj. **v bodě E** se směs bude nacházet už pouze ve fázi kapalné. Složení kapalné fáze se však při dalším zvyšování tlaku měnit nebude, tj. v bodě E bude molární zlomek látky A (x_A) roven 0,74 a molární zlomek látky B (x_B) bude roven 0,26.

2. Na obrázku je neúplný fázový diagram směsi látek A a B.

(i) Popište svislou osu, identifikujte body Y_1 a Y_2 a rozhodněte, která z látek A a B je těkavější.

Řešení:



Na svislé ose bude teplota (viz příklad 1i) a z popisu plochy ohraničené křivkami (I+g) vyplývá, že jedna z neoznačených ploch (nad a pod křivkami) odpovídá kapalnému a druhá plynnému skupenství. Pak body Y_1 a Y_2 představují teploty, při nichž se skupenství čistých látek A a B mění z kapalného na plynné nebo naopak. Je-li tedy molární zlomek látky A v bodě Y_1 roven 0, tj. jde-li o čistou látku B, pak bodem Y_1 musí být teplota varu čisté složky B, tj. $T_{b,B}$. Analogicky, je-li molární zlomek látky A v bodě Y_2 roven 1, tj. jde-li o čistou složku A, pak bodem Y_2 musí být teplota varu čisté složky A, tj. $T_{b,A}$. Dolní křivka spojující obě teploty varu odpovídá teplotám varu pro různé složení směsi. Z polohy na svislé ose vyplývá, že hodnota $T_{b,B}$ je větší než hodnota $T_{b,A}$. Složka A je tedy těkavější.

(ii) Jaká stavová veličina je v tomto případě konstantní?

Řešení: tlak (viz příklad 1i)

(iii) Bude-li se hodnota veličiny na svislé ose zvyšovat, bude systém postupně procházet stavy, které odpovídají bodům A-E. Určete, v jakém skupenství se směs bude nacházet, jaký bude poměr látkových množství v obou fázích a složení obou fází v jednotlivých bodech.

Řešení:

Bude-li vnější teplota nižší než teplota varu roztoku, směs bude existovat v kapalně fázi. Plocha pod křivkami na uvedeném fázovém diagramu tedy odpovídá kapalně fázi. **V bodě A** se tedy směs bude nacházet jen v kapalně fázi. Molární zlomek látky A (x_A) bude roven 0,53 a molární zlomek látky B (x_B) bude roven 0,47 ($x_B = 1 - x_A$). 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 kapalně fázi, jejíž složení bude stejné jako doposud, tj. molární zlomek látky A (x_A) bude roven 0,53 a molární zlomek látky B (x_B) bude roven 0,47, kromě plynné 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) bude roven 0,92 a molární zlomek látky B (y_B) bude roven 0,08 ($y_B = 1 - y_A$). Poměr látkových množství v obou fázích určíme pomocí pákového pravidla:

$$n_g(0,92 - 0,53) = n_l(0,53 - 0,53)$$
$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{0,53 - 0,53}{0,92 - 0,53} = \frac{0}{0,39} = 0$$

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 kapalně.

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 0,76, molární zlomek látky B v plynné fázi (y_B) bude roven 0,24, molární zlomek látky A v kapalně fázi (x_A) bude roven 0,32 a molární zlomek látky B v kapalně fázi (x_B) bude roven 0,68. Poměr látkových množství v obou fázích určíme pákovým pravidlem:

$$n_g(0,76 - 0,53) = n_l(0,53 - 0,32)$$
$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{0,53 - 0,32}{0,76 - 0,53} = \frac{0,21}{0,23} = 0,91$$

V bodě C je tedy plynné fáze asi 0,91 krát více než fáze kapalně.

V bodě D bude molární zlomek látky A v plynné fázi (y_A) roven 0,53, molární zlomek látky B v plynné fázi (y_B) bude roven 0,47, molární zlomek látky A v kapalně fázi (x_A) bude roven 0,17 a molární zlomek látky B v kapalně fázi (x_B) bude roven 0,83. Z pákového pravidla

$$n_g(0,53 - 0,53) = n_l(0,53 - 0,17)$$
$$\frac{n_g}{n_l} = \frac{0,53 - 0,17}{0,53 - 0,53} = \frac{0,36}{0} = \infty$$

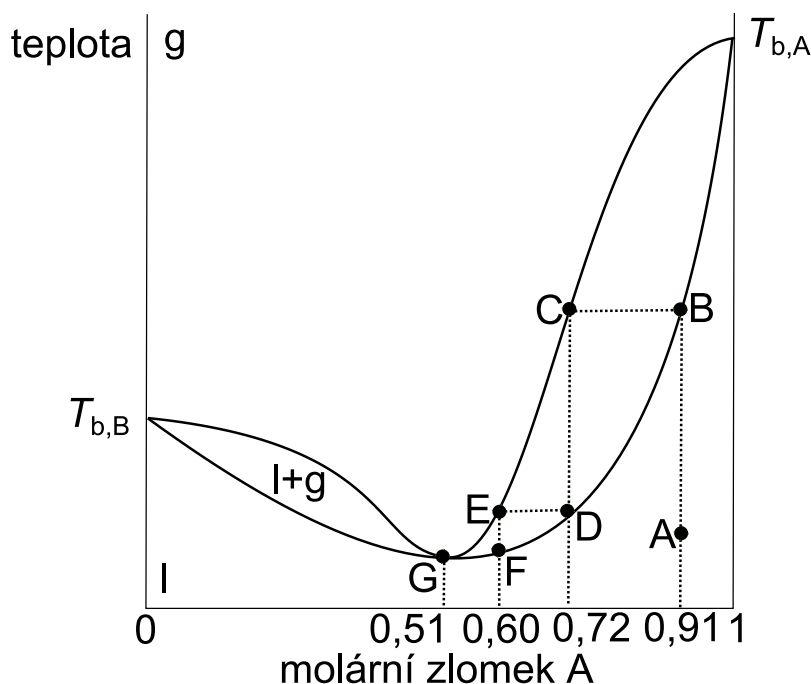
však vyplývá, že kapalně fáze bude v bodě D už pouze stopové množství a téměř veškerá směs se bude nacházet ve fázi plynně.

Při dalším zvyšování teploty kapalná fáze úplně vymizí, tj. v bodě E se směs bude nacházet už pouze ve fázi plynné. Složení plynné fáze se však při dalším zvyšování tlaku měnit nebude, tj. v bodě E bude molární zlomek látky A (y_A) roven 0,53 a molární zlomek látky B (y_B) bude roven 0,47.

3. Na obrázku je neúplný izobarický fázový diagram směsi látek A a B.

(i) Popište svislou osu, identifikujte body Y_1 a Y_2 a rozhodněte, která z látek A a B je těkavější.

Řešení:



Jde o izobarický fázový diagram, takže na svislé ose bude teplota. Pak bodem Y_1 musí být teplota varu čisté složky B, tj. $T_{b,B}$, a bodem Y_2 musí být teplota varu čisté složky A, tj. $T_{b,A}$ (viz příklad 2i). Z polohy na svislé ose vyplývá, že hodnota $T_{b,B}$ je menší než hodnota $T_{b,A}$. Složka B je tedy těkavější.

(ii) Jaká stavová veličina je v tomto případě konstantní?

Řešení: tlak (izobarický fázový diagram)

(iii) Určete, jakým skupenství odpovídají plochy oddělené křivkami.

Řešení: Plocha pod křivkami odpovídá kapalně fázi, plocha nad křivkami fázi plynné (viz příklad 2iii).

(iv) Popište, jak se během destilace bude měnit složení jímané směsi, pokud je molární zlomek látky A na začátku roven 0,91 a vysvětlete, proč destilací této směsi nelze získat čistou látku B.

Řešení:

Na začátku bude molární zlomek látky A roven 0,91 a molární zlomek látky B 0,09. Budeme-li směs zahřívat, teplota bude stoupat, dokud se nedostaneme do bodu B, kde směs začne vřít. Molární zlomek

látky A ve vzniklé plynné fázi bude roven 0,72, molární zlomek látky B bude roven 0,32. Složení zkondenzované jímané směsi bude stejné jako složení plynné fáze.

Jímanou směs budeme opět zahřívát, dokud se nedostaneme do bodu D a jímaná směs nezačne vřít. Molární zlomek látky A ve vzniklé plynné fázi bude roven 0,60, molární zlomek látky B bude roven 0,40. Složení zkondenzované jímané směsi bude opět stejné jako složení plynné fáze.

Jímanou směs budeme opět zahřívát, dokud se nedostaneme do bodu F a jímaná směs nezačne vřít. Molární zlomek látky A ve vzniklé plynné fázi bude roven 0,51, molární zlomek látky B bude roven 0,49. Složení zkondenzované jímané směsi bude opět stejné jako složení plynné fáze.

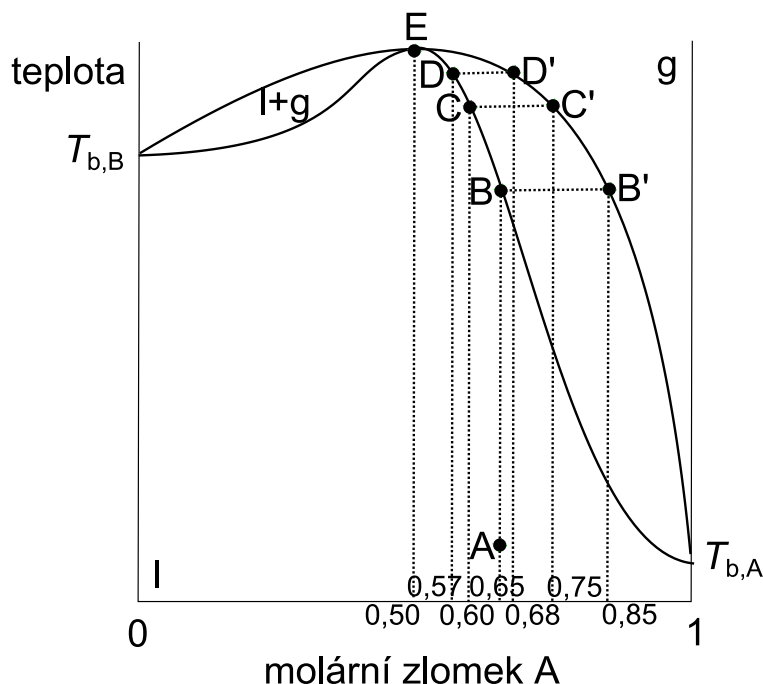
Budeme-li jímanou směs opět zahřívát, dostaneme se do bodu G, kde jímaná směs začne vřít. Složení plynné fáze však bude stejné jako složení výchozí kapalná fáze, tj. molární zlomek látky A ve vzniklé plynné fázi bude opět roven 0,51 a molární zlomek látky B bude opět roven 0,49. Kondenzací plynné fáze 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 0,49.

4. Na obrázku je neúplný izobarický fázový diagram směsi látek A a B.

(i) Popište svislou osu, identifikujte body Y_1 a Y_2 a rozhodněte, která z látek A a B je těkavější.

Řešení:



Jde o izobarický fázový diagram, takže na svislé ose bude teplota. Pak bodem Y_1 musí být teplota varu čisté složky B, tj. $T_{b,B}$, a bodem Y_2 musí být teplota varu čisté složky A, tj. $T_{b,A}$ (viz příklad 2i). Z polohy na svislé ose vyplývá, že hodnota $T_{b,B}$ je větší než hodnota $T_{b,A}$. Složka A je tedy těkavější.

(ii) Jaká stavová veličina je v tomto případě konstantní?

Řešení: tlak (izobarický fázový diagram)

(iii) Určete, jakým skupenství odpovídají plochy oddělené křivkami.

Řešení: Plocha pod křivkami odpovídá kapalně fázi, plocha nad křivkami fázi plynné (viz příklad 2iii).

(iv) Popište, jak se během destilace bude měnit složení směsi v destilační baňce, pokud je molární zlomek látky A na začátku roven 0,65 a vysvětlíte, proč destilací této směsi nelze získat čistou látku B.

Řešení:

Na začátku bude molární zlomek látky A roven 0,65 a molární zlomek látky B 0,35. Budeme-li směs zahřívat, teplota bude stoupat, dokud se nedostaneme do bodu B, kde směs začne vřít. Molární zlomek látky A ve vzniklé plynné fázi bude roven 0,85, molární zlomek látky B bude roven 0,15. Plynná fáze tedy bude bohatší na složku A. Když tuto plynnou 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 0,60.

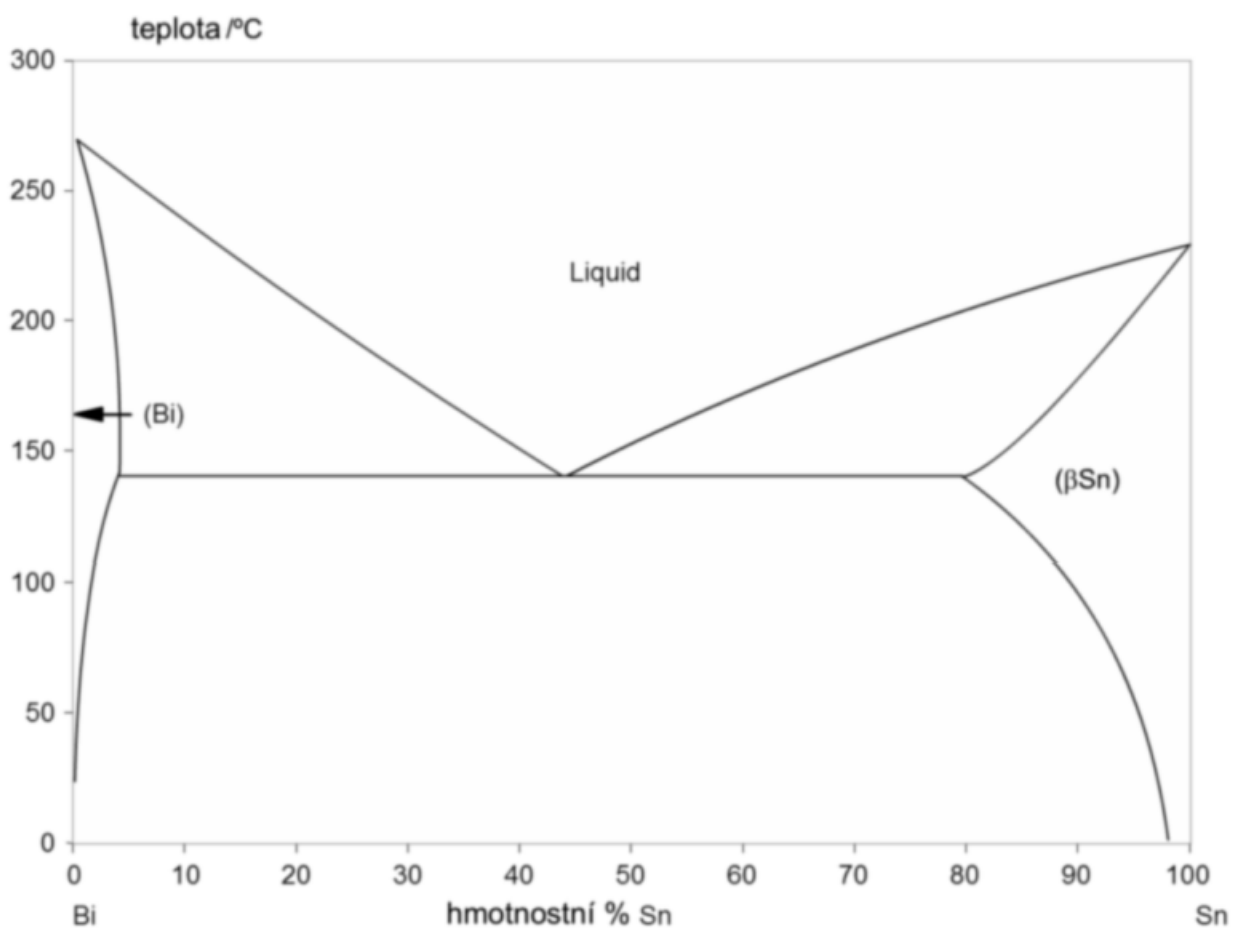
Když zbývající směs v destilační baňce opět zahřejeme, dostaneme se do bodu C, kde směs začne opět vřít. Molární zlomek látky A ve vzniklé plynné fázi bude roven 0,75, molární zlomek látky B bude roven 0,25. Plynná fáze bude opět bohatší na složku A. Když ji tedy odstraníme, odstraníme ze směsi opět část látky A a molární zlomek látky A ve zbývající směsi opět klesne, například hodnotu 0,57.

Když zbývající směs v destilační baňce opět zahřejeme, dostaneme se do bodu D, kde směs začne opět vřít. Molární zlomek látky A ve vzniklé plynné fázi bude roven 0,68, molární zlomek látky B bude roven 0,32. Plynná 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 0,50. Molární zlomek látky B pak bude rovněž roven 0,50. Budeme-li zbývající směs v destilační baňce dále zahřívat, dostaneme se do bodu E, kde tato směs začne vřít. Složení plynné fáze však bude stejné jako složení výchozí kapalně fáze, tj. molární zlomky obou látek ve vzniklé plynné fázi budou také rovny 0,50. Odstraněním plynné 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 0,50.

5. Z fázového diagramu Bi-Sn odečtěte body tání čistého Bi a Sn a bod tání a složení eutektika. Co to je eutektikum?



Řešení:

bod tání Bi: 270 °C (543,15 K), bod tání Sn: 230 °C (503,15 K), bod tání eutektika: 140 °C (413,15 K), složení eutektika: 44 % Sn

Eutektikum je taková směs tuhých látek, která má při daném složení nejnižší teplotu tuhnutí.