

### Rovnováha kapalina–pára pomocí $\mu$

s.1  
m06

17. dubna 2009

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{(l)}$$

(nutná, ale ne postačující podmínka –  $G$  musí být minimum!)

Pára (ideální plyn):

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{y_i p}{p^{\text{st}}}$$

Kapalina (neideální):

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln(x_i \gamma_i)$$

Převod  $\circ$  a  $\bullet$ :

$$\mu_i^{\bullet} - \mu_i^{\circ} \equiv G_m^{\bullet}(\text{čistá látka } i) - G_m^{\circ}(\text{čistá látka } i) = RT \ln \frac{p_i^{\bullet}}{p^{\text{st}}}$$

$\Rightarrow$  (pro  $\gamma_i = 1$ : Raoultův zákon)

$$p y_i = \gamma_i x_i p_i^{\text{s}}$$

### Opakování: VLE – neideální kapalná směs

s.2  
m06

$$p y_i = \gamma_i x_i p_i^{\text{s}}$$

Kladné odchytky od Raoultova zákona:  $\gamma_i > 1$

- molekuly mají radši molekuly stejné látky, s různými se spíše odpuzují
- azeotrop s minimem bodu varu (směs je těkavější než čisté látky)
- $\gamma_i \gg 1 \Rightarrow$  nemísitelnost

Záporné odchytky od Raoultova zákona:  $\gamma_i < 1$

- molekuly mají radši molekuly druhé látky
- azeotrop s maximem bodu varu (směs je méně těkavá než čisté látky)

Azeotrop:  $x_1 = y_1$

pozn.: „zeotrop“ < *zein tropos* (konstantně se vaříci) je „normální“ diagram – termín se nepoužívá

### Azeotrop v modelu regulárního roztoku

s.3  
m06

$$p = \sum_i \gamma_i x_i p_i^{\text{s}} = \underbrace{\exp\left[\frac{b}{RT}(1-x_1)^2\right] x_1 p_1^{\text{s}}}_{p_1 = y_1 p} + \underbrace{\exp\left[\frac{b}{RT} x_1^2\right] (1-x_1) p_2^{\text{s}}}_{p_2 = y_2 p}$$

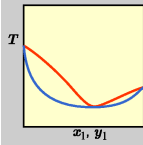
Azeotrop:  $x_1 = y_1, x_2 = y_2$

$$\exp\left[\frac{b}{RT}(1-x_1)^2\right] x_1 p_1^{\text{s}} = y_1 p$$

$$= x_1 p = x_1 \left\{ \exp\left[\frac{b}{RT}(1-x_1)^2\right] x_1 p_1^{\text{s}} + \exp\left[\frac{b}{RT} x_1^2\right] (1-x_1) p_2^{\text{s}} \right\}$$

$\Rightarrow$

$$x_1 = y_1 = \frac{1}{2} - \frac{RT}{2b} \ln \frac{p_2^{\text{s}}}{p_1^{\text{s}}}$$



Podmínka existence azeotropu:  $x_1 \in (0,1)$

(nutná, ale ne postačující –  $G$  musí být minimum!)

### Rovnováha kapalina–pára pomocí $G$

s.4  
m06

$$G_m^{(l)} = x_1 \mu_1^{\circ} + (1-x_1) \mu_2^{\circ} + RT [x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)] + b x_1 (1-x_1)$$

$$G_m^{(g)} = x_1 \mu_1^{\circ} + (1-x_1) \mu_2^{\circ} + RT [x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)] + RT \ln \frac{p}{p^{\text{st}}}$$

$$\mu_i^{\bullet} - \mu_i^{\circ} \equiv G_m^{\bullet}(\text{čistá látka } i) - G_m^{\circ}(\text{čistá látka } i) = RT \ln \frac{p_i^{\bullet}}{p^{\text{st}}}$$

$\Rightarrow$

$$G_m^{(l)} = x_1 \left[ \mu_1^{\circ} + RT \ln \frac{p_1^{\text{s}}}{p^{\text{st}}} \right] + (1-x_1) \left[ \mu_2^{\circ} + RT \ln \frac{p_2^{\text{s}}}{p^{\text{st}}} \right] + RT [x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1)] + b x_1 (1-x_1)$$

- budeme zobrazovat  $G_m^{(l)}(x_1)$  a  $G_m^{(g)}(x_1)$
- systém hledá minimální  $G \Rightarrow$  rovnováha = společná tečna (z toho plyne podmínka rovnosti chemických potenciálů obou látek v obou fázích)
- hodnoty  $\mu_1^{\circ}$  a  $\mu_2^{\circ}$  neovlivní rovnováhu (přičtení lineární funkce)

### Rovnováha kapalina–pára: regulární roztok

s.5  
m06

**Příklad.** Za teploty  $T = 300.68$  K tvoří kapaliny regulární roztok, plynná fáze se chová ideálně. Tlaky nasycených par čistých kapalin jsou  $p_1^{\text{s}} = 50$  kPa a  $p_2^{\text{s}} = 150$  kPa.

Jaké bude složení kapaliny a páry v rovnováze pro

●  $p = 100$  kPa,  $b = 0$  (ideální kapalná fáze)  $z_2^{\circ} = 0.25 = 1 \cdot 0.5 = 1 \cdot x$

●  $p = 100$  kPa,  $b = 2500$  J mol<sup>-1</sup>  $z_2^{\circ} = 0.47 = 1 \cdot 0.47 = 1 \cdot x$

●  $p = 160$  kPa,  $b = 5000$  J mol<sup>-1</sup>  $z_2^{\circ} = 0.99 = 1 \cdot 0.985 = 1 \cdot x$

●  $p = 260$  kPa,  $b = 10000$  J mol<sup>-1</sup>  $z_2^{\circ} = 0.21 = 1 \cdot 0.21 = 1 \cdot x$

Diskutujte možnost vzniku azeotropu za dané teploty:

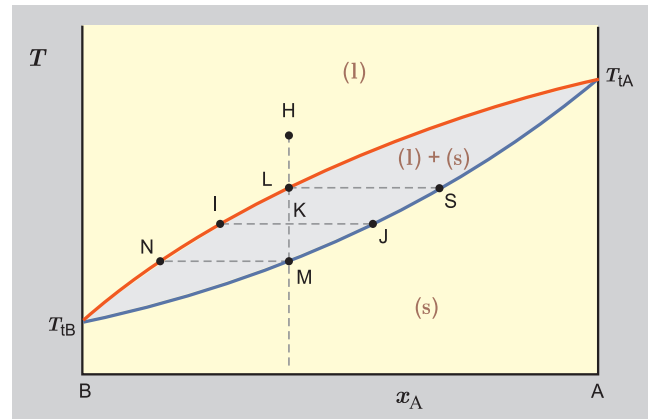
● pro  $b = 2500$  J mol<sup>-1</sup>  $z_2^{\circ} = 0.25 = 1 \cdot 0.25 = 1 \cdot x$

● pro  $b = 5000$  J mol<sup>-1</sup>  $z_2^{\circ} = 0.47 = 1 \cdot 0.47 = 1 \cdot x$

● pro  $b = 10000$  J mol<sup>-1</sup>  $z_2^{\circ} = 0.21 = 1 \cdot 0.21 = 1 \cdot x$

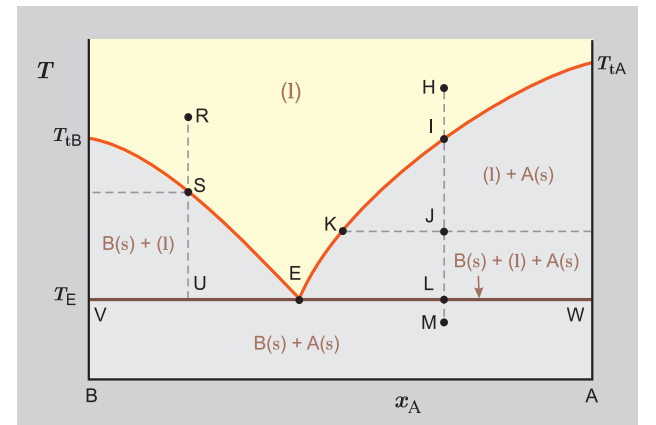
### SLE: Složky mísitelné v (l) i (s)

s.6  
m06



### SLE: Složky mísitelné v (l), nemísitelné v (s)

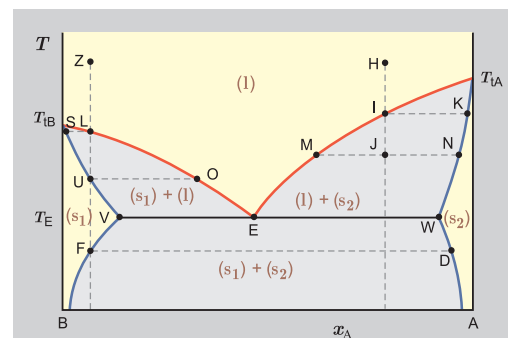
s.7  
m06



### SLE: systém s eutektickým bodem

s.8  
m06

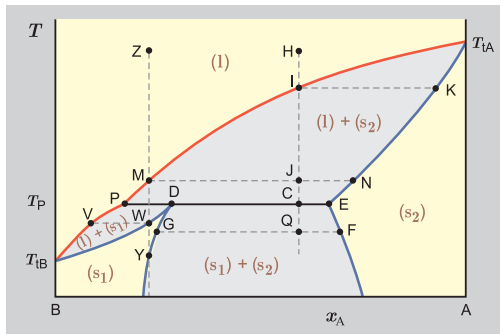
- látky částečně mísitelné v tuhé fázi
- neomezeně mísitelné v kapalné fázi
- malý rozdíl teplot tání čistých látek



**SLE: systém s peritektickou přeměnou**

s.9  
m06

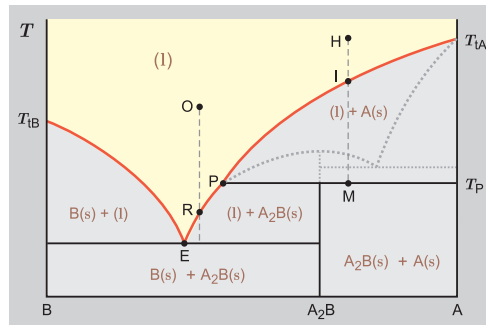
- látky částečně mísitelné v tuhé fázi
- neomezeně mísitelné v kapalně fázi
- velký rozdíl teplot tání čistých látek



**SLE: sloučenina se rozpadá ještě v tuhé fázi**

s.13  
m06

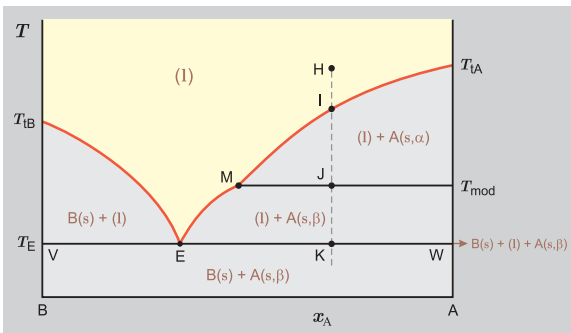
- příklad: A – A<sub>2</sub>B – B, nemísitelné v (s)
- inkongruentní (=kapalina má jiné složení) bod tání sloučeniny A<sub>2</sub>B
- P je peritektický bod



**SLE: dvě modifikace**

s.10  
m06

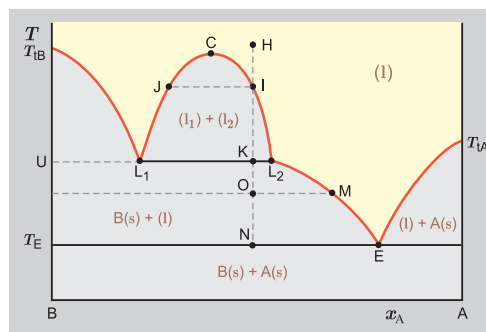
- látky nemísitelné v tuhé fázi
- neomezeně mísitelné v kapalně fázi
- látka A má dvě modifikace,  $\alpha$  ( $T > T_{mod}$ ) a  $\beta$



**SLE: omezená mísitelnost v (l)**

s.14  
m06

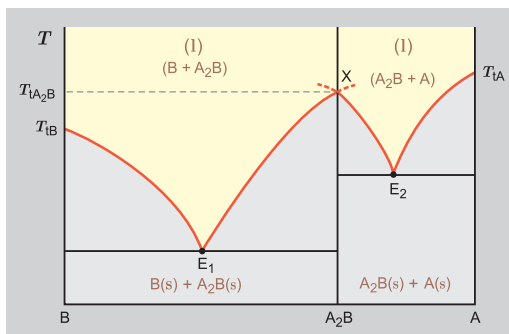
- složky A a B jsou nemísitelné v tuhé fázi
- částečná nemísitelnost v kapalně fázi



**SLE: sloučenina stálá v (s) i (l)**

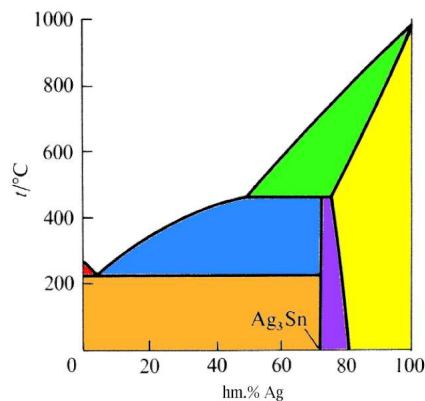
s.11  
m06

- příklad: A – A<sub>2</sub>B – B, nemísitelné v (s)
- diagram se rozpadá na nezávislé A – A<sub>2</sub>B a A<sub>2</sub>B – B
- různé směrnice v A<sub>2</sub>B



**Příklad: AgSn**

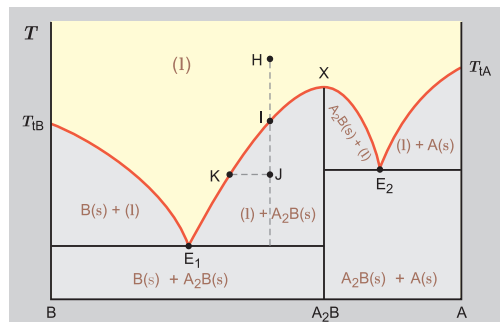
s.15  
m06



**SLE: sloučenina disociuje při tání**

s.12  
m06

- příklad: A – A<sub>2</sub>B – B, nemísitelné v (s)
- horizontální tečna v A<sub>2</sub>B (plyne z Gibbsovy-Duhemovy rovnice)
- kongruentní (=nemění se složení) bod tání sloučeniny A<sub>2</sub>B



s.16  
m06

Veselé  
Velikonoce

