

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

(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):

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

Převod $^\circ$ a $^\bullet$:

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

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

$$p y_i = \gamma_i x_i p_i^s$$

$$py_i = \gamma_i x_i p_i^S$$

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

- molekuly mají radši molekuly stejné látky, s různými se spíš 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 vařící) je „normální“ diagram – termín se nepoužívá

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

● Azeotrop: $x_1 = y_1$, $x_2 = y_2$

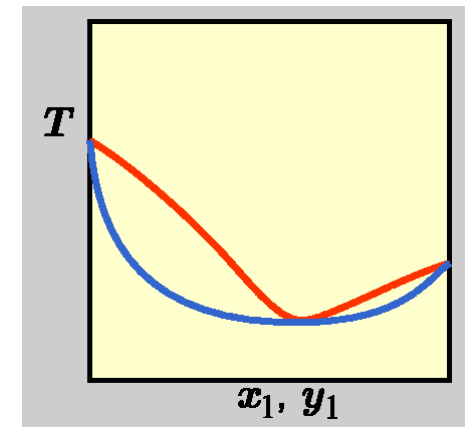
$$\exp\left[\frac{b}{RT}(1-x_1)^2\right] x_1 p_1^s = y_1 p$$

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

⇒

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

● Podmínka existence azeotropu: $x_1 \in (0,1)$
(nutná, ale ne postačující – G musí být minimum!)



$$G_m^{(l)} = x_1 \mu_1^\bullet + (1 - x_1) \mu_2^\bullet + RT [x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)] + bx_1(1 - x_1)$$

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

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

\Rightarrow

$$G_m^{(l)} = x_1 \left[\mu_1^\circ + RT \ln \frac{p^s}{p^{\text{st}}} \right] + (1 - x_1) \left[\mu_2^\circ + RT \ln \frac{p_2^s}{p^{\text{st}}} \right] + RT [x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)] + bx_1(1 - x_1)$$

- 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 μ_1° a μ_2° neovlivní rovnováhu (přičtení lineární funkce)

Rovnováha kapalina–pára: regulární roztok

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

Jaké bude složení kapaliny a páry v rovnováze pro

● $p = 100$ kPa, $b = 0$ (ideální kapalná fáze) $x_1 = 0.5, y_1 = 0.25$

● $p = 100$ kPa, $b = 2500$ J mol⁻¹ $x_1 = 0.940, y_1 = 0.473$

● $p = 160$ kPa, $b = 5000$ J mol⁻¹ $x_1 = 0.004, 0.985, y_1 = 0.066, 0.308$

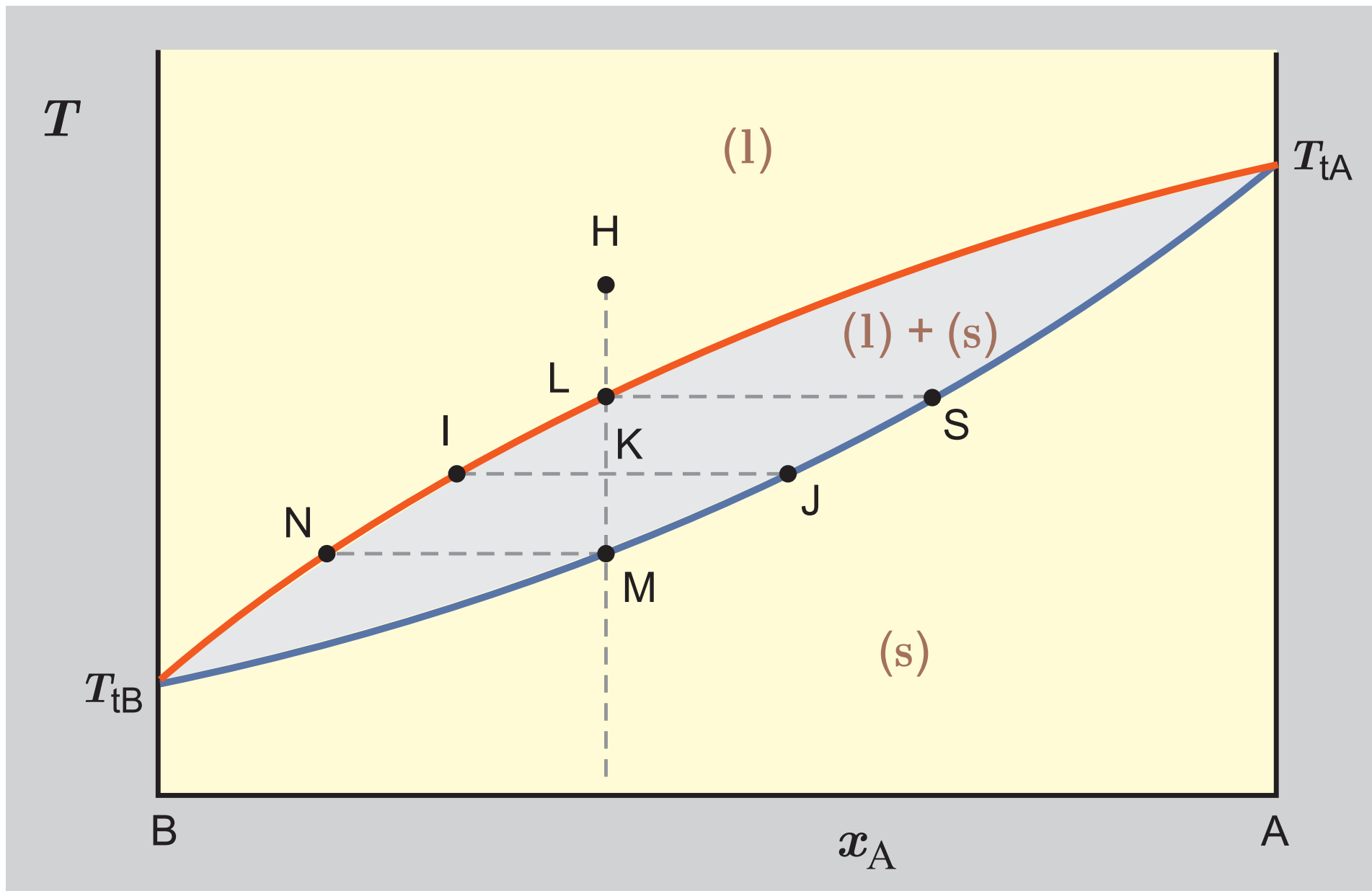
● $p = 260$ kPa, $b = 10000$ J mol⁻¹ $\underline{x}_1 = 0.979, \underline{x}_1 = 0.021$

Diskutujte možnost vzniku azeotropu za dané teploty:

● pro $b = 2500$ J mol⁻¹ ne

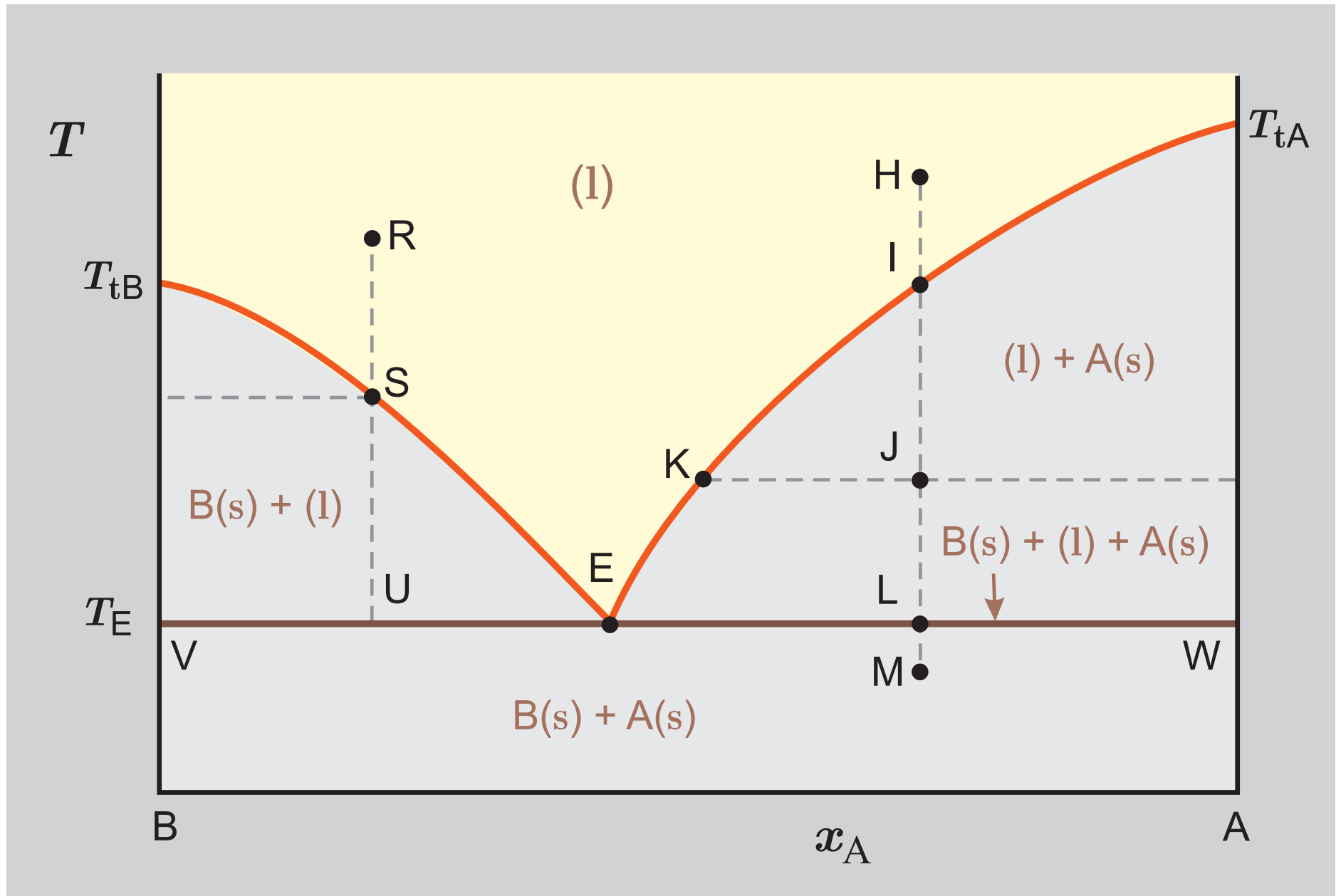
● pro $b = 5000$ J mol⁻¹ $x_1 = y_1 = 0.225$

● pro $b = 10000$ J mol⁻¹ ne



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

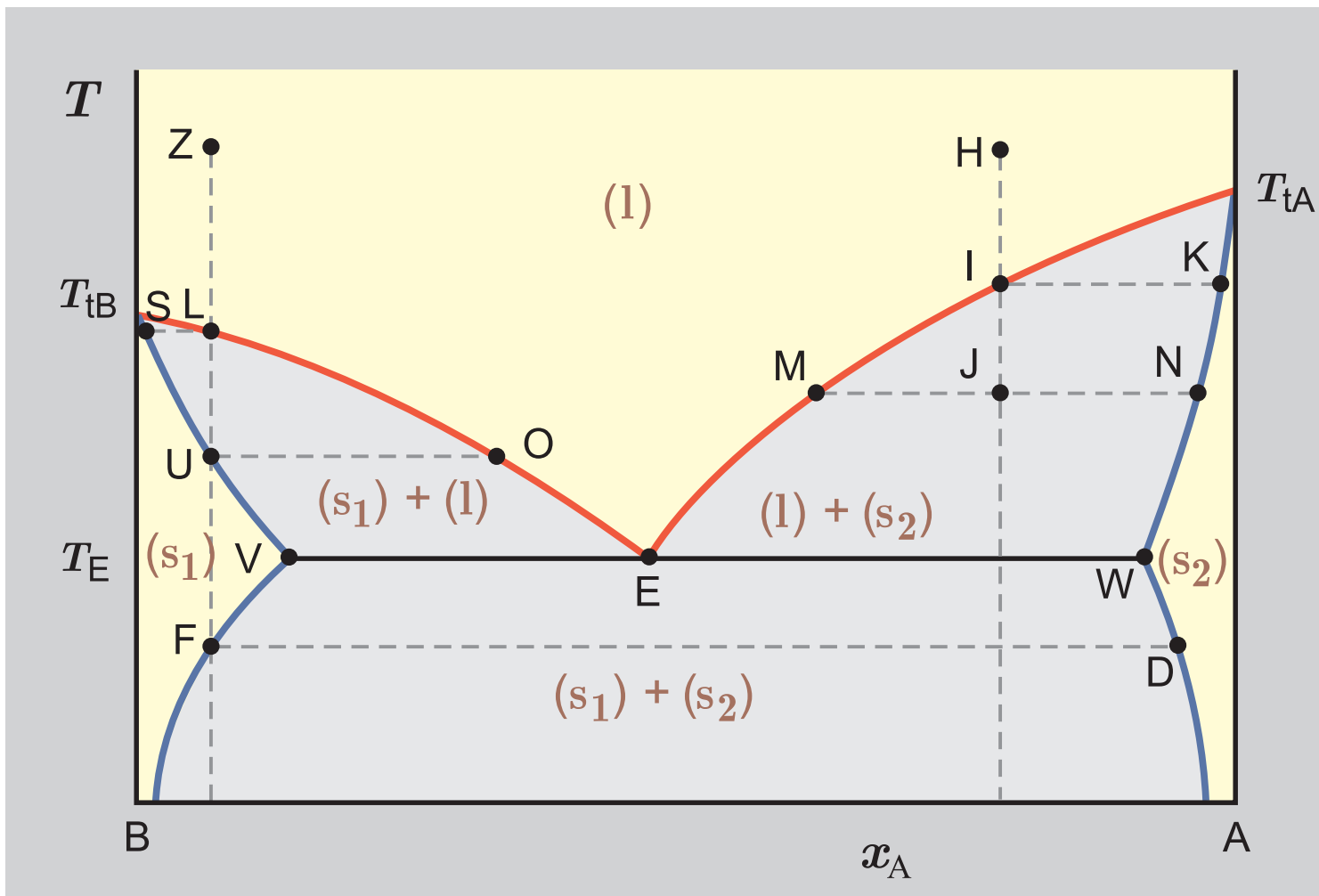
s.7
m06



SLE: systém s eutektickým bodem

s.8
m06

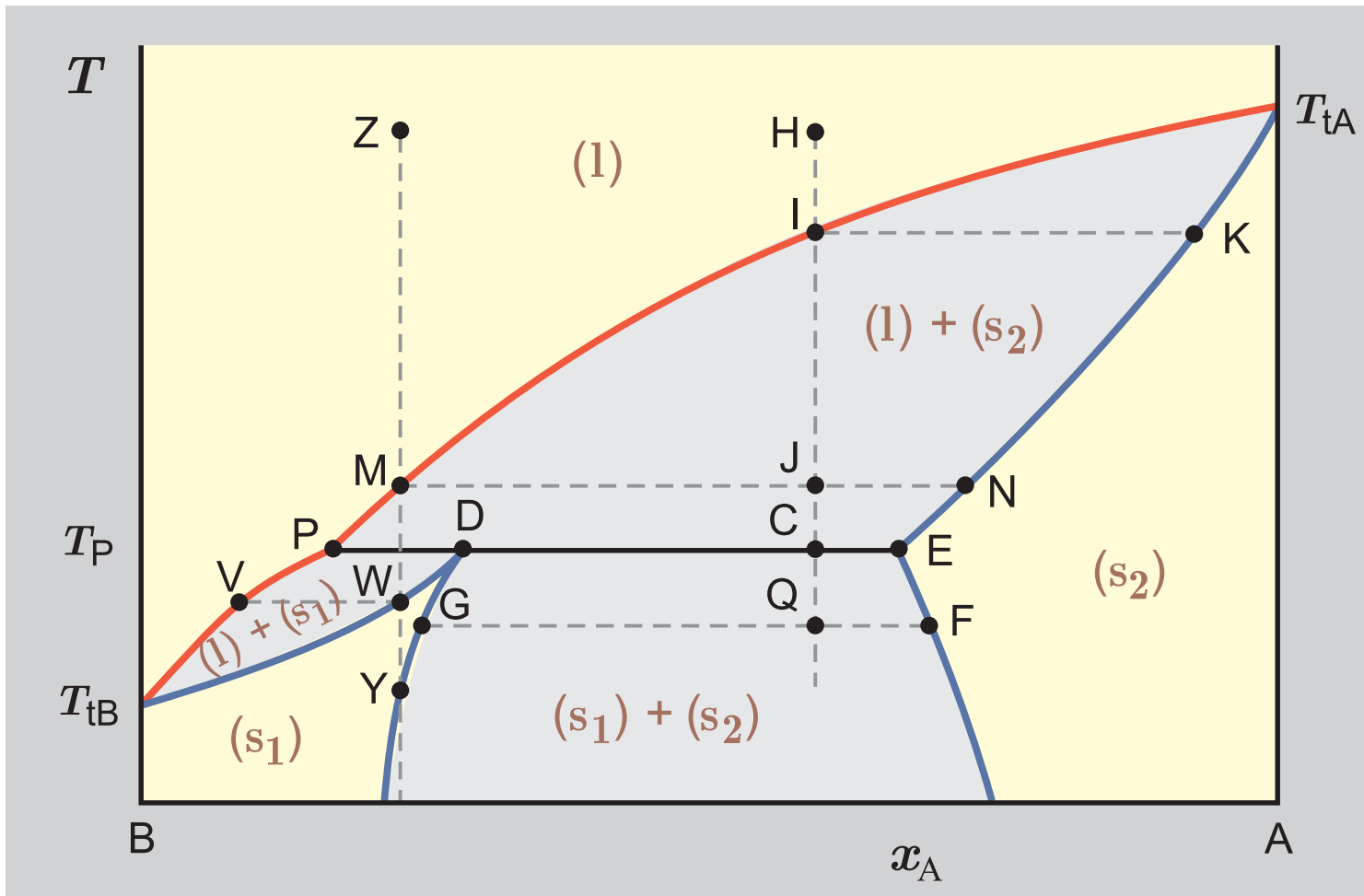
- látky částečně mísitelné v tuhé fázi
- neomezeně mísitelné v kapalně fázi
- malý rozdíl teplot tání čistých látek



SLE: systém s peritektickou přeměnou

s.9
m06

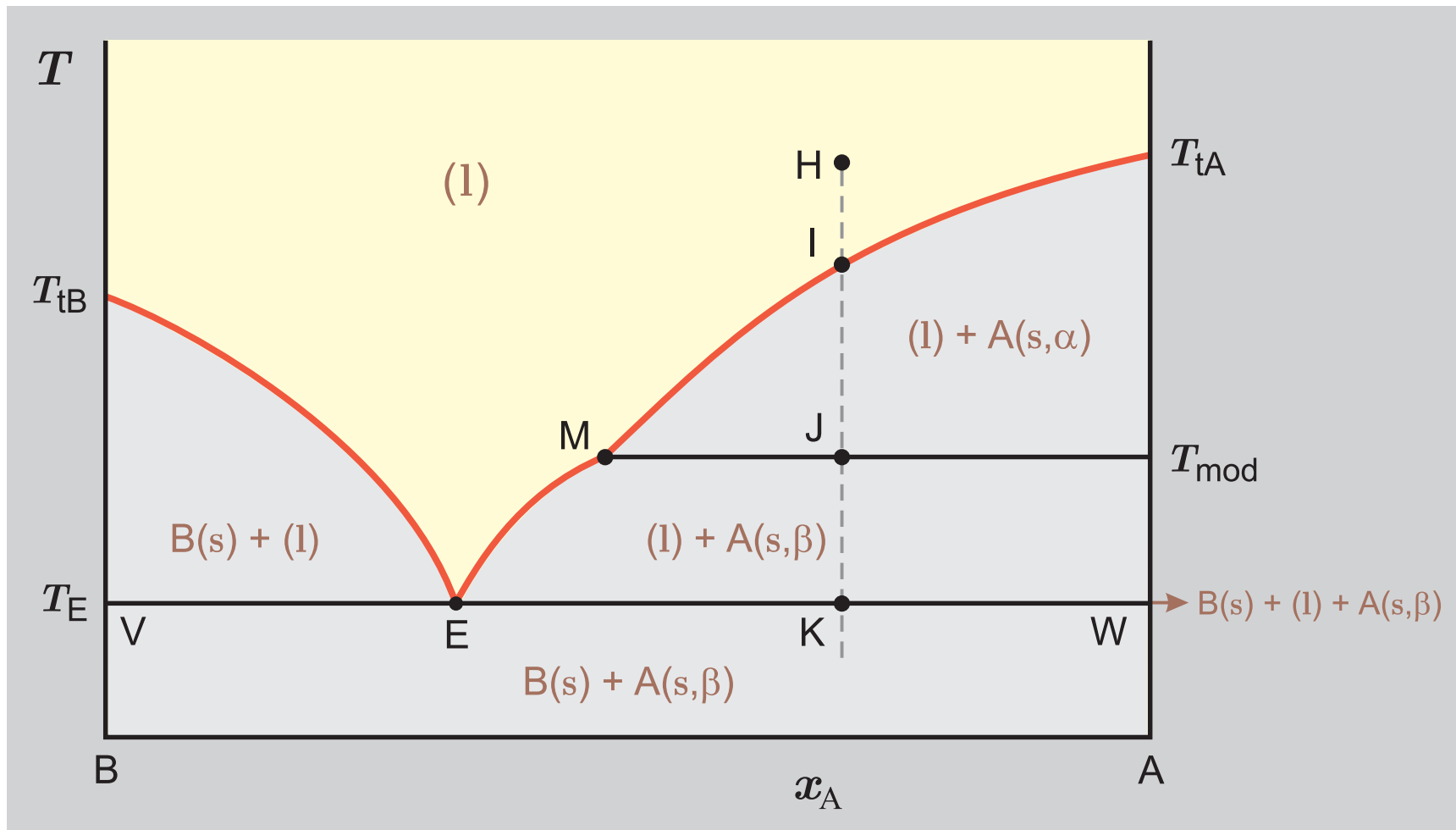
- látky částečně mísitelné v tuhé fázi
- neomezeně mísitelné v kapalně fázi
- velký rozdíl teplot tání čistých látek



SLE: dvě modifikace

s.10
m06

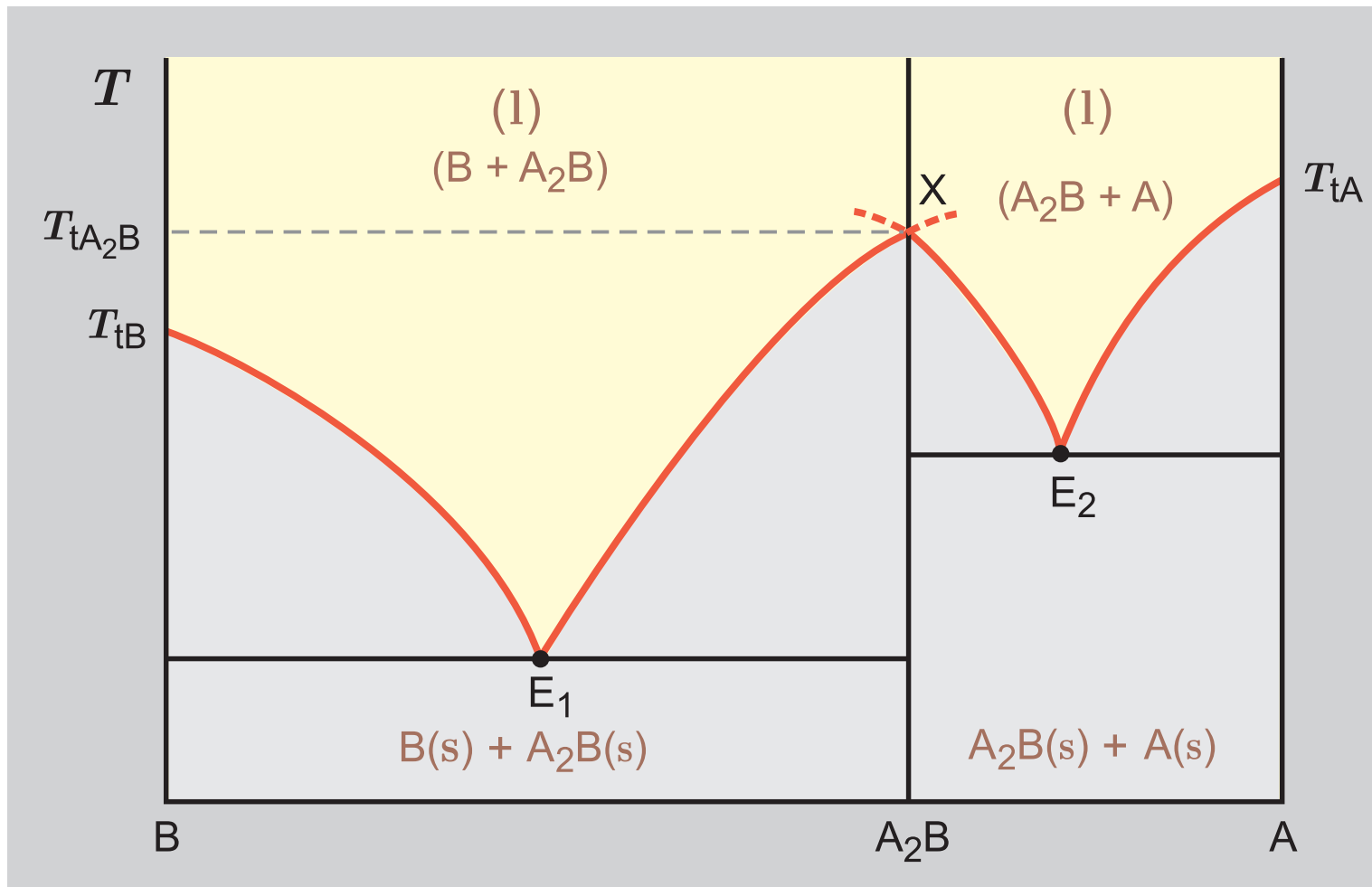
- látky nemísitelné v tuhé fázi
- neomezeně mísitelné v kapalně fázi
- látka A má dvě modifikace, α ($T > T_{\text{mod}}$) a β



SLE: sloučenina stálá v (s) i (l)

s.11
m06

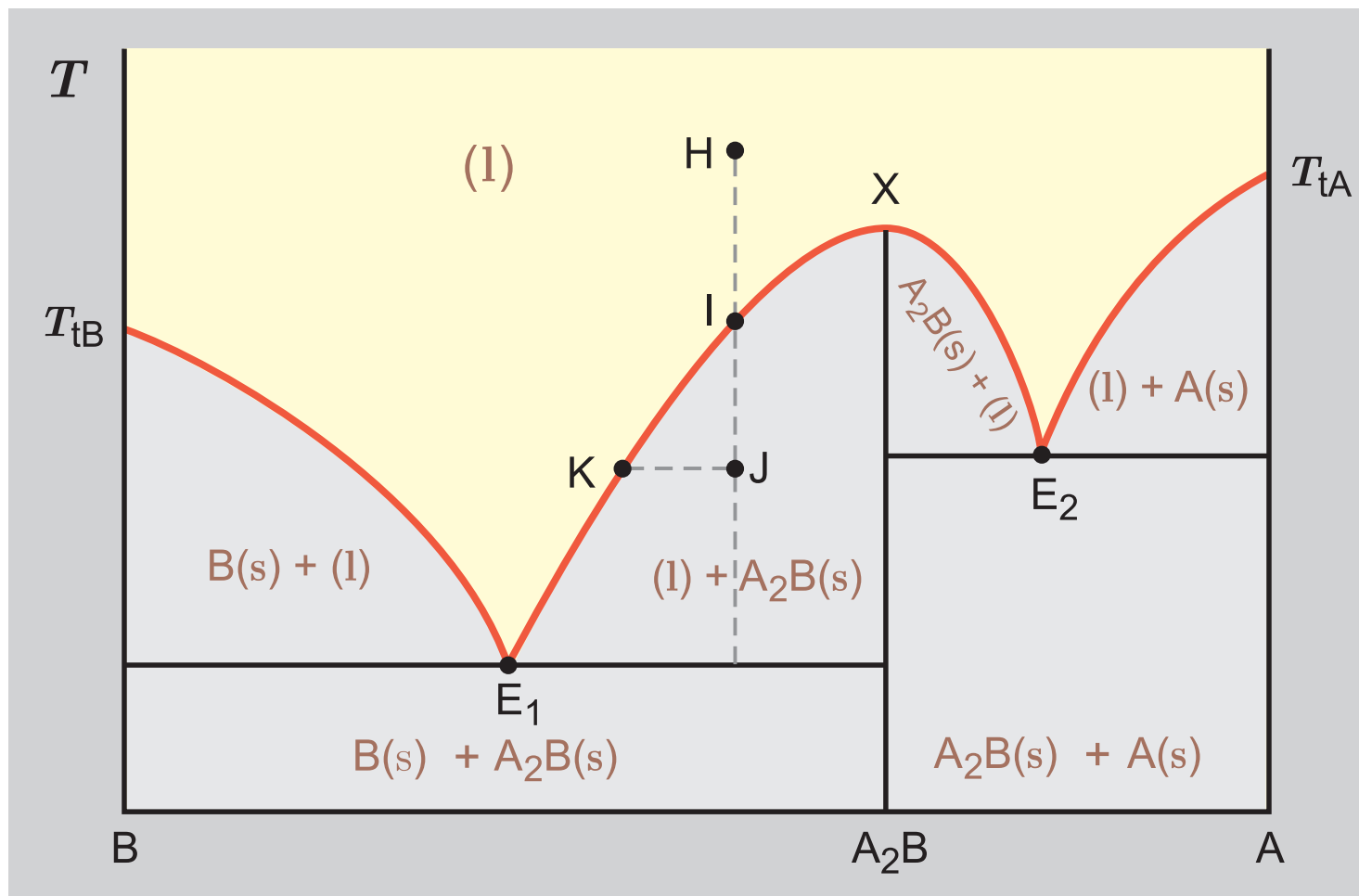
- příklad: $A - A_2B - B$, nemísitelné v (s)
- diagram se rozpadá na nezávislé $A - A_2B$ a $A_2B - B$
- různé směrnice v A_2B



SLE: sloučenina disociuje při tání

s.12
m06

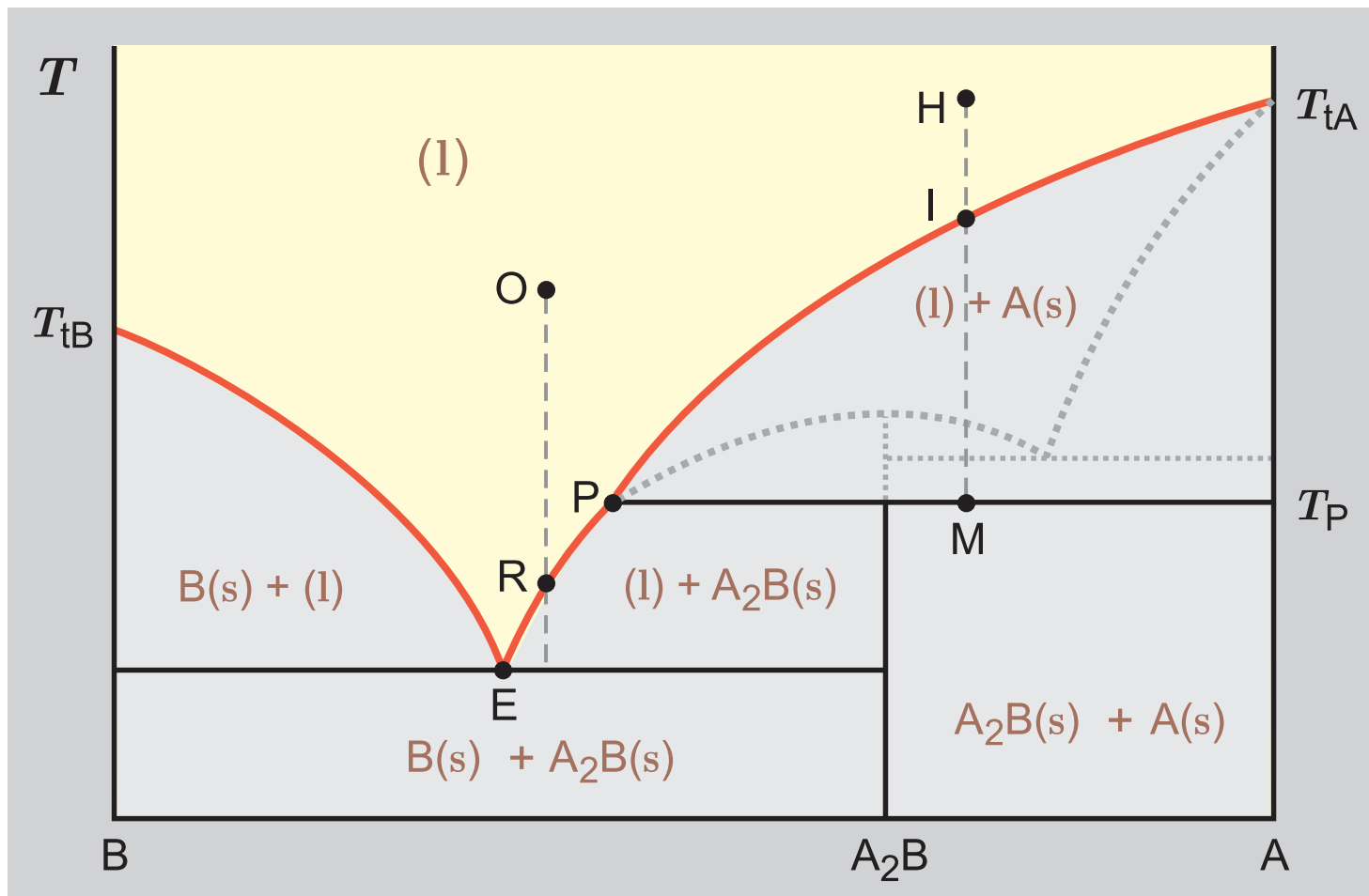
- příklad: $A - A_2B - B$, nemísitelné v (s)
- horizontální tečna v A_2B (plyne z Gibbsovy-Duhemovy rovnice)
- kongruentní (=nemění se složení) bod tání sloučeniny A_2B



SLE: sloučenina se rozpadá ještě v tuhé fázi

s.13
m06

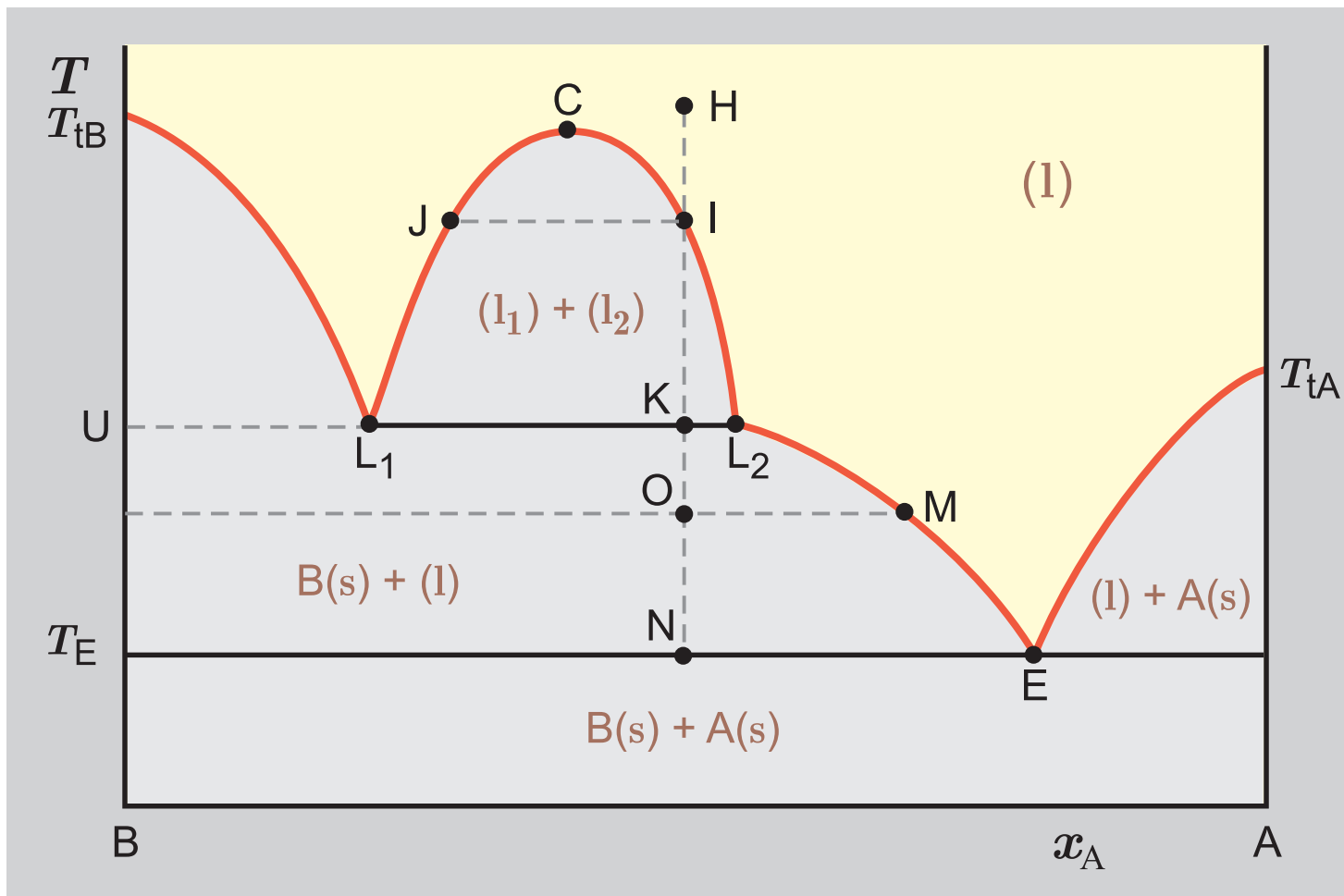
- příklad: $A - A_2B - B$, nemísitelné v (s)
- inkongruentní (=kapalina má jiné složení) bod tání sloučeniny A_2B
- P je peritektický bod



SLE: omezená mísitelnost v (l)

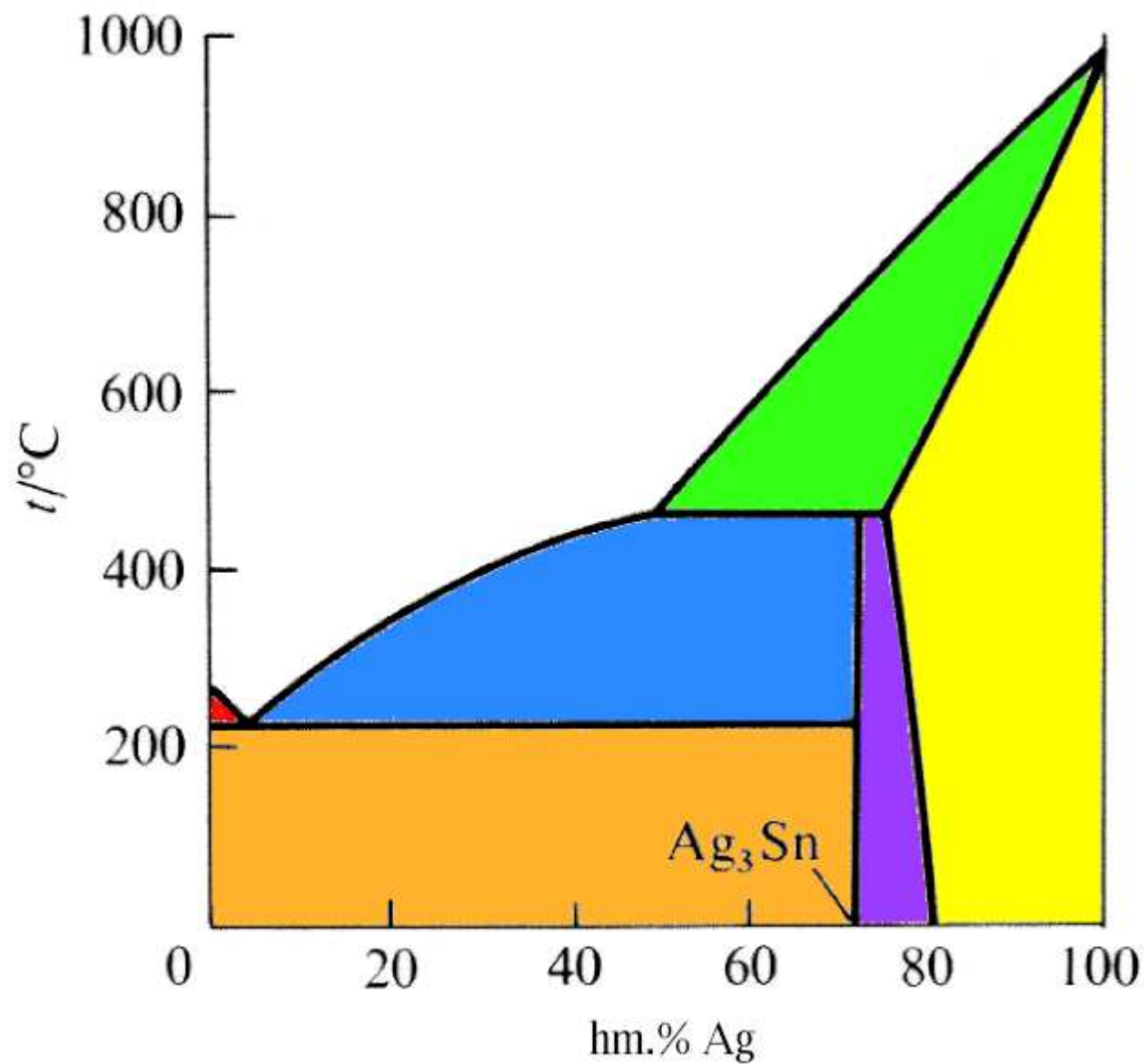
s.14
m06

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



Příklad: AgSn

s.15
m06



Veselé
Velikonoce

