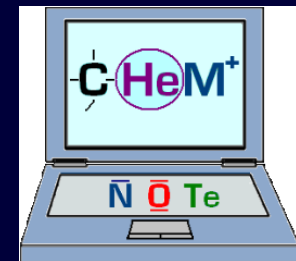


7. Fázové přeměny

Separace

- **Fáze**
- **Fázové rovnováhy**
- **Separace látek**



**Evropský sociální fond
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti**

7. Fázové přeměny

Separace

- **fáze** - odlišitelný stav látky v systému; v určité části prostoru homogenní, jak v chemickém složení, tak ve fyzikálních vlastnostech; oddělený od okolí **fázovým(i) rozhraním(i)**
- **fázové rovnováhy** – odlišné složení fází – využití pro separace
- destilace – $l \rightarrow g$ ($\rightarrow l$)
- krystalizace – $l \rightarrow s$
- sublimace – $s \rightarrow g$ ($\rightarrow s$)
- extrakce – $l \rightarrow l$ ($l \rightarrow s$)
- chromatografie $g \rightarrow s, g \rightarrow l, l \rightarrow s, l \rightarrow l$

7. Fázové přeměny

Separace

- **fáze**

- alespoň dvě fáze – heterogenní systém

- **Gibbsův fázový zákon**

- otázka počtu fází, počtu (nezávislých) složek a počtu stupňů volnosti (tlak, teplota, složení)
 - $f + v = s + 2$ $v = s + 2 - f$
 - f - počet fází, v – počet stupňů volnosti, s – počet složek

7. Fázové přeměny

Separace

- (heterogenní) soustavy
 - **stupně volnosti**
 - $\nu = 0$ – invariantní soustava (např. jednosložková soustava v trojném bodě)
 - $\nu = 1$ – univariantní soustava (např. jednosložková soustava v při varu – určitému tlaku jednoznačně přiřazena určitá teplota varu)
 - $\nu = 2$ – bivariantní soustava (např. jednosložková soustava v kapalném stavu – mohou v určitém intervalu nezávisle volit teplotu i tlak)
 - $\nu = 3$ – trivariantní soustava

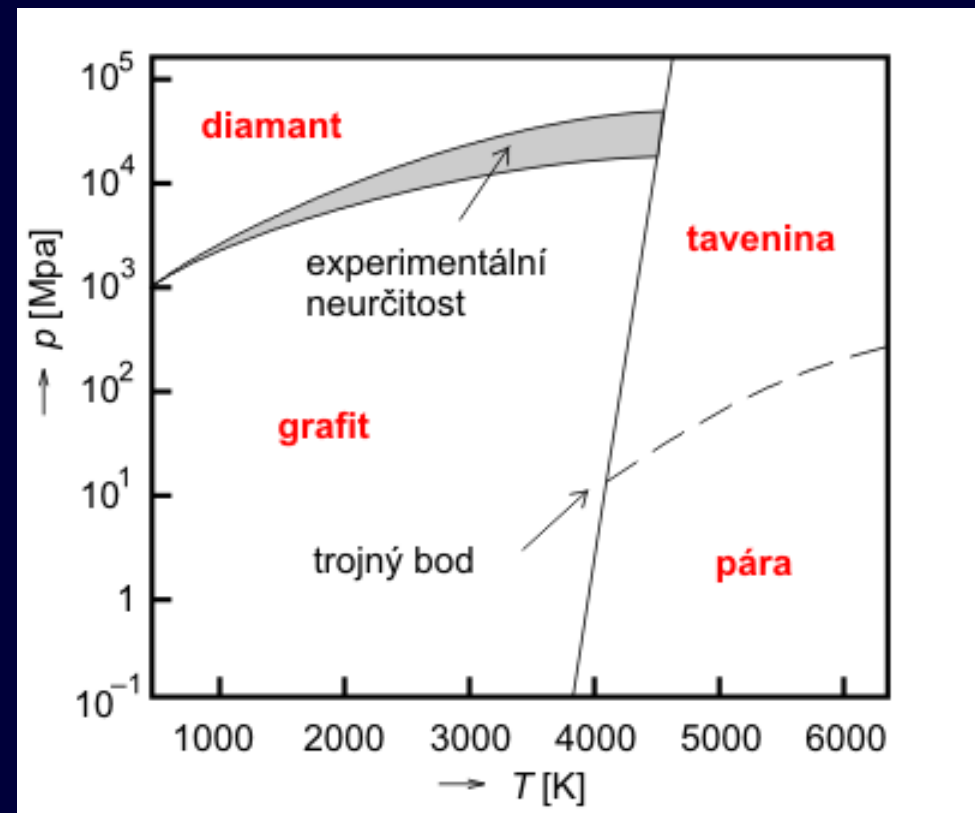
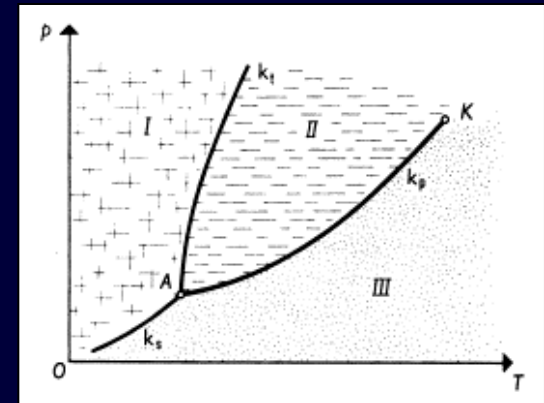
7. Fázové přeměny

Separace

- **jednosložkové soustavy**

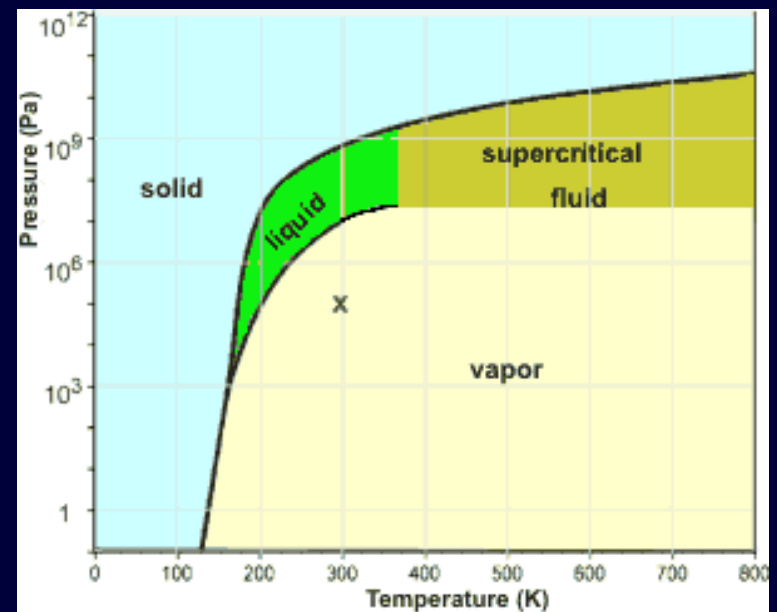
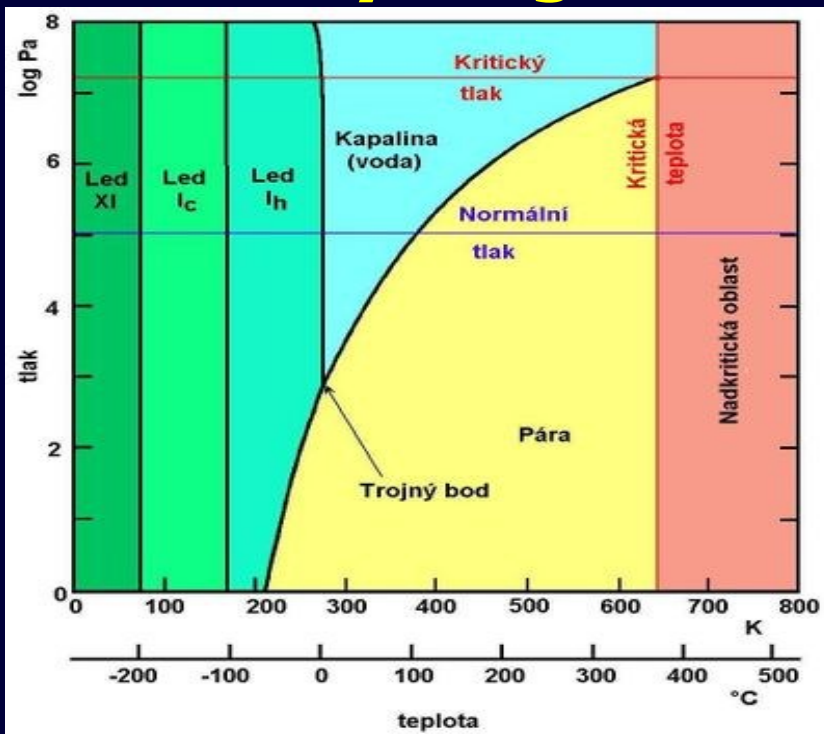
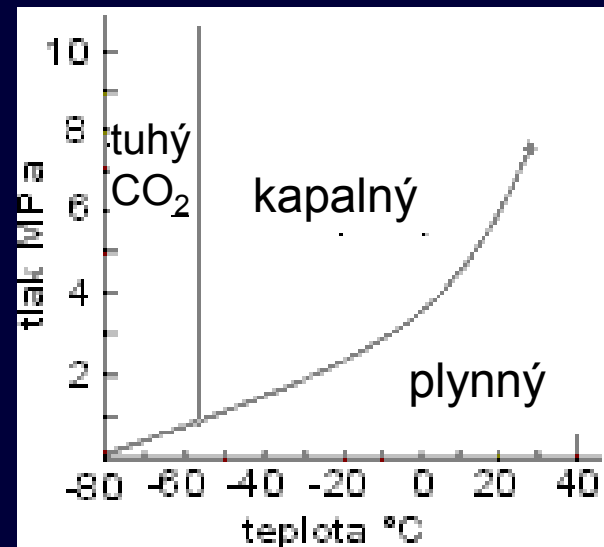
- fázový diagram

- trojný bod
- koexistenční křivky
- plochy jednotlivých fází

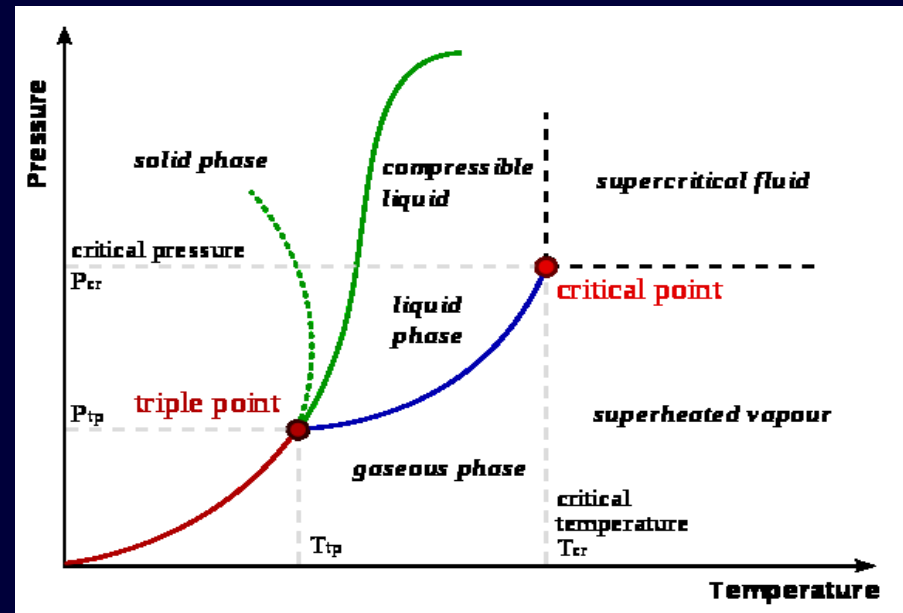


7. Fázové přeměny Separace

- jednosložkové soustavy
– **fázový diagram**



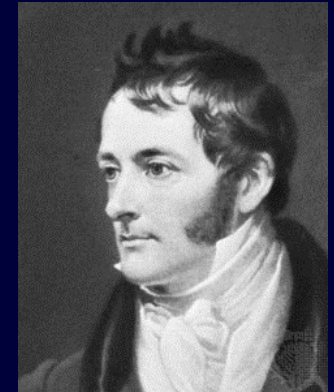
7. Fázové přeměny Separace



- jednosložkové soustavy
 - fázový diagram
 - **trojný bod** vody vs. koexistence ledu, vody a páry při tání ledu v přírodě - POZOR – vícesložková soustava – vzduch nikoli „čistá“ vodní pára
 - různé tuhé fáze – jejich koexistence a přeměny

7. Fázové přeměny

Separace



- **dvousložkové soustavy**

- kapalina – plyn (plyn rozpustný v kapalině, aniž dochází k chemické reakci)
- $v = s + 2 - f \quad v = 2 \quad (s = 2 \quad f = 2)$
- volbou teploty a tlaku je určeno složení fází
- **Henryho zákon** – **při konstantní teplotě** je rozpustnost plynu v kapalině úměrná tlaku tohoto plynu nad kapalinou (netěkavou)

$$p_g = K_H x_g \quad x_g = \frac{p_g}{K_H} \quad \frac{d \ln K_H}{dT} = -\frac{\overline{H}_2^\ominus}{RT^2}$$

potápěči

7. Fázové přeměny

Separace

- **dvousložkové soustavy**

- kapalina – kapalina – plyn (dvě neomezeně mísitelné (odlišně těkavé) kapaliny, aniž dochází k chemické reakci)
- $\nu = s + 2 - f \quad \nu = 2$ (pokud l i g)
- volbou teploty a tlaku je určeno složení fází
- odlišné složení plynné a kapalné fáze
 - základní model pro destilaci

$$p_A = p_A^0 x_A^{(l)}$$

Raoultův zákon

7. Fázové přeměny

dvě neomezeně mísitelné (odlišně těkavé) kapaliny

$$p = p_A + p_B = p_A^0 x_A^{(l)} + p_B^0 x_B^{(l)}$$

$$p = p_A^0 x_A^{(l)} + p_B^0 (1 - x_A^{(l)}) = p_B^0 + x_A^{(l)} (p_A^0 - p_B^0)$$

$$x_A^{(g)} = \frac{p_A}{p} = \frac{x_A^{(l)} p_A^0}{p_B^0 + x_A^{(l)} (p_A^0 - p_B^0)}$$

$$p_A^0 = p_B^0$$

stejně těkavé kapaliny

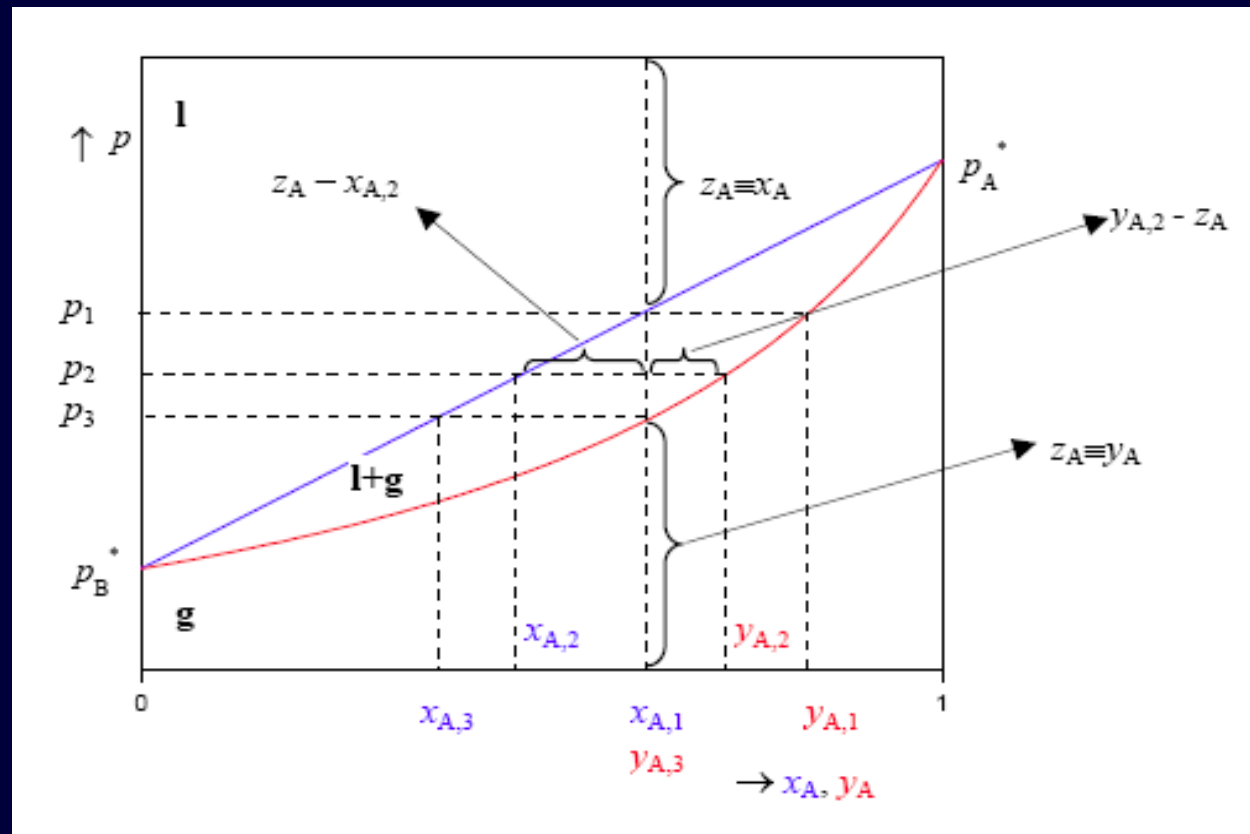
$$x_A^{(g)} = \frac{p_A}{p} = \frac{x_A^{(l)} p_A^0}{(p_A^0 + x_A^{(l)} (0))} = x_A^{(l)}$$

7. Fázové přeměny

Separace

- dvousložkové soustavy – **izotermické diagramy**

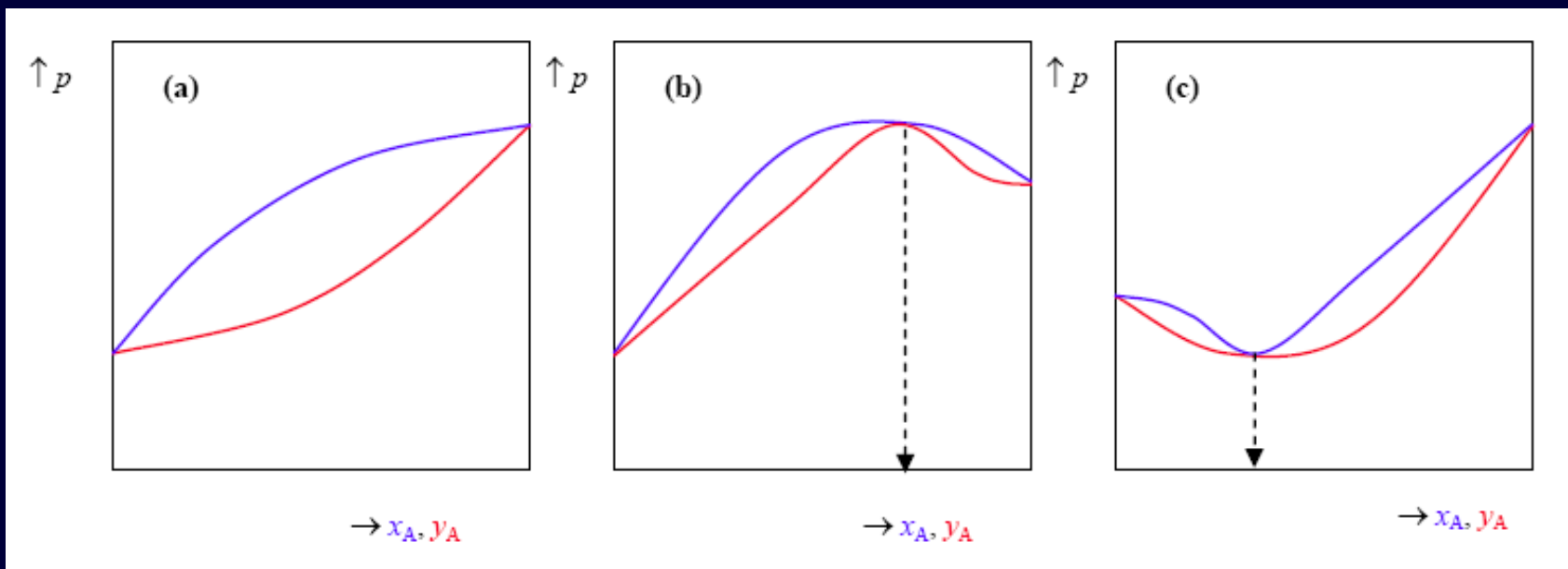
- ideální chování
- neomezeně mísitelné kapaliny s odlišnou těkavostí



7. Fázové přeměny

Separace

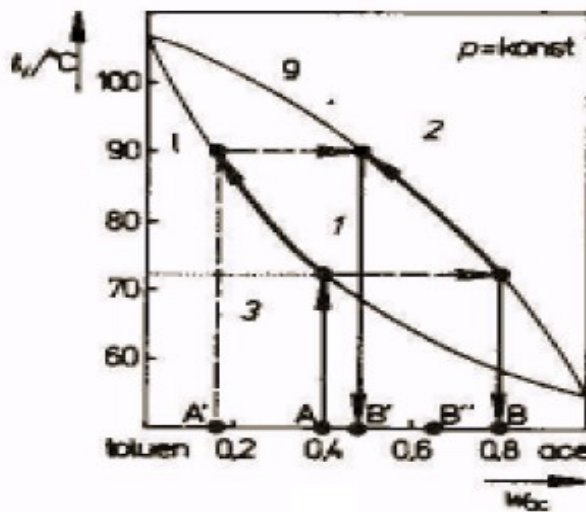
- dvousložkové soustavy – izotermické diagramy
 - reálné chování dvou neomezeně mísitelných kapalin
 - a) blízké ideálnímu, b),c) vznik azeotropických směsí



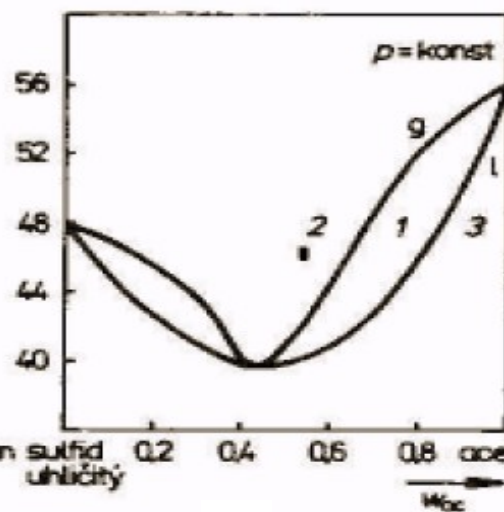
7. Fázové přeměny

Separace

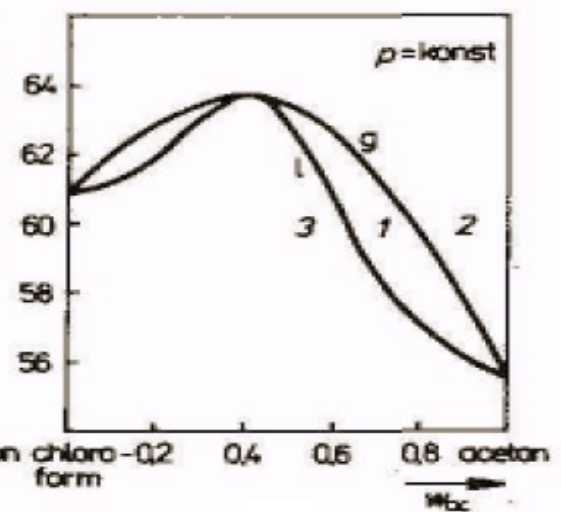
- dvousložkové soustavy – **izobarické diagramy**
 - reálné chování dvou neomezeně mísitelných kapalin
 - a) blízké ideálnímu, b),c) vznik azeotropických směsí
 - destilace



a



b

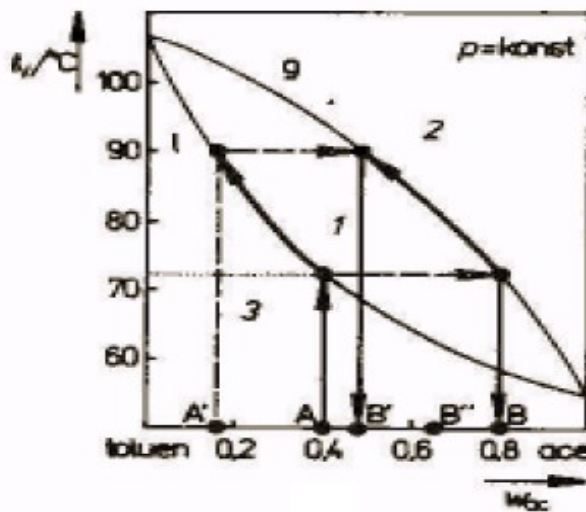


c

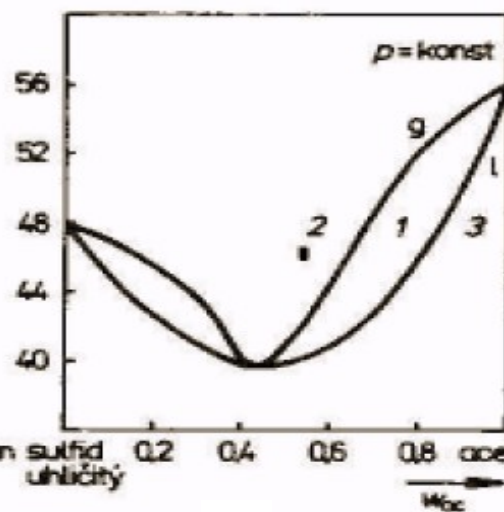
7. Fázové přeměny

Separace

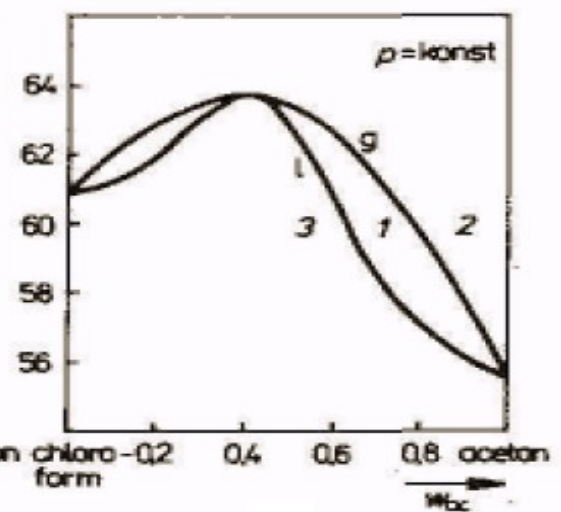
- dvousložkové soustavy – izobarické diagramy
 - destilace – ODLIŠNÉ SLOŽENÍ KAPALNÉ A PLYNNÉ FÁZE
 - obecně pro SEPARACE – využití principu odlišného složení dvou fází, které jsou spolu v rovnováze (v koexistenci)



a



b



c

7. Fázové přeměny

Separace

- dvousložkové soustavy
 - **koexistence dvou kapalných fází**
 - omezeně mísitelné kapaliny
 - koexistence dvou nasycených roztoků – konjugovaných
 - » změna rozpustnosti s teplotou
 - » bez přítomnosti plynné fáze – bivariantní soustava
 - » při vzniku plynné fáze – univariantní – volbou tlaku při dané teplotě umožněn vznik plynné fáze, složení všech tří fází je tím dáno
 - nemísitelné kapaliny
 - příspěvky obou čistých nemísitelných kapalin k celkové tenzi par
 - » nižší bod varu než body varu čistých složek
 - » základ pro destilaci s vodní parou

7. Fázové přeměny

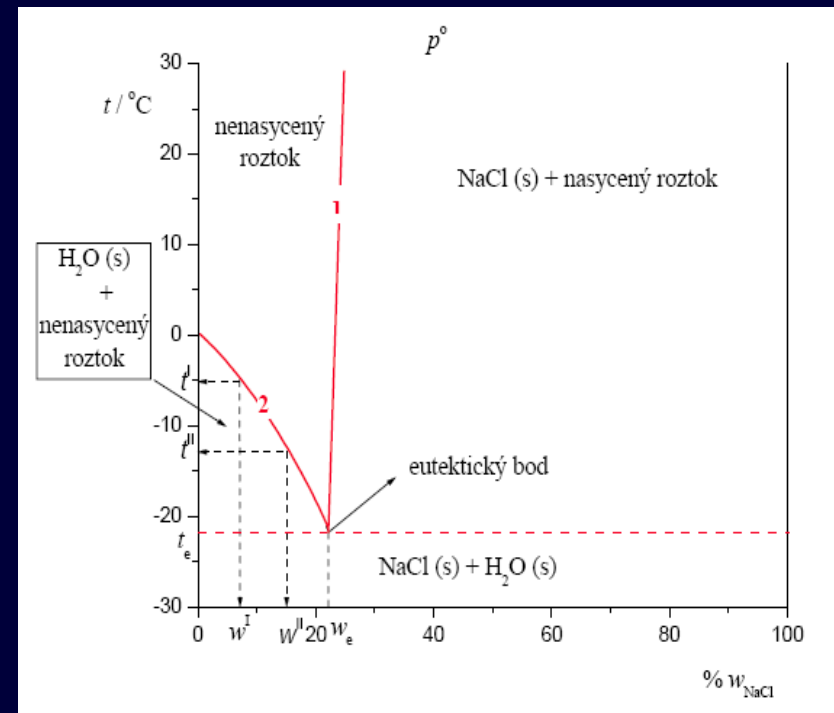
Separace

- dvousložkové soustavy
 - **koexistence kapalně a tuhé fáze/tuhých fází**
 - bez přítomnosti plynné fáze
 - roztok + tuhá fáze – bod tuhnutí/tání při daném tlaku
 - s přítomností plynné fáze
 - úbytek jednoho stupně volnosti

7. Fázové přeměny

Separace

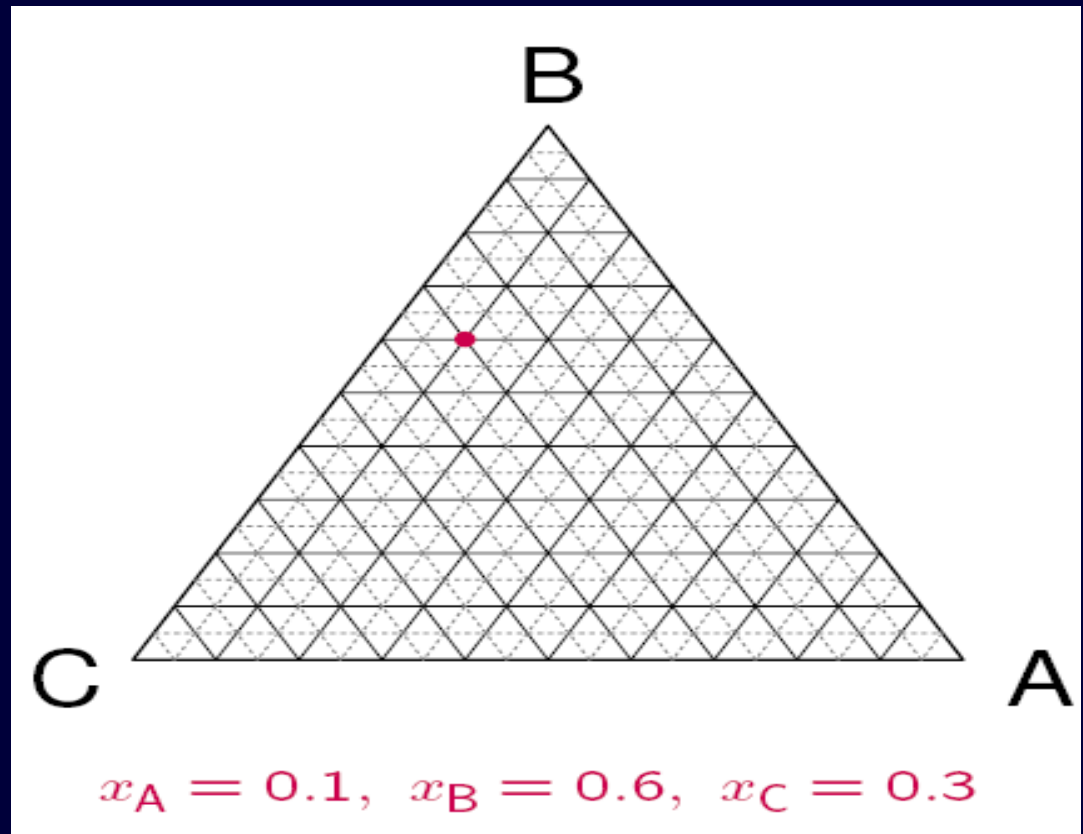
- dvousložkové soustavy
 - koexistence kapalná a tuhá fáze/tuhých fází
 - eutektický (eutonický) bod
 - koexistence tří fází



7. Fázové přeměny

Separace

- tříložkové soustavy – trojúhelníkové diagramy



7. Fázové přeměny

Separace

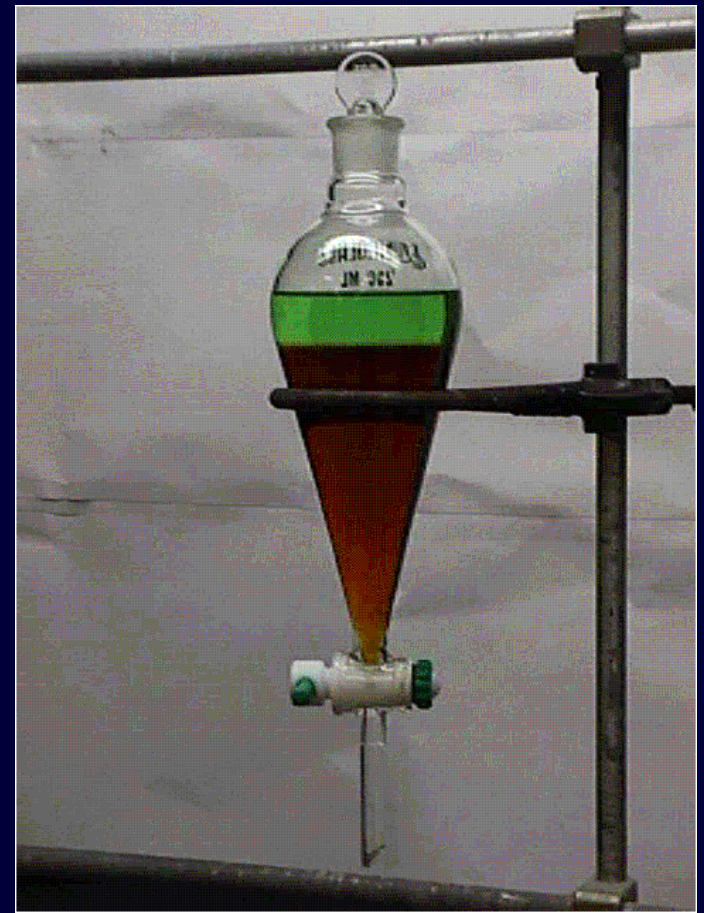
- tříložkové soustavy
 - dvě nemísitelné kapaliny a v obou rozpustná třetí složka (např. n-oktanol/voda)
 - ROZDĚLOVACÍ ROVNOVÁHA
 - Nernstův rozdělovací koeficient – aktivity, molární zlomky, koncentrace

$$K_N = \frac{a_{i,I}}{a_{i,II}}$$

7. Fázové přeměny

Separace

- tříložkové soustavy
 - ROZDĚLOVACÍ ROVNOVÁHA
 - extrakce
 - vytřepávání
 - perforace – oběh extrakčního rozpouštědla
 - *rozdělovací chromatografie*



7. Fázové přeměny

Separace

- extrakce z pevné fáze
 - macerace – výluh „za studena“
 - digesce – výluh za zvýšené teploty
 - perkolace – „za studena“ protiproudně
- „extrakce“ na tuhou fázi – SPE
 - mikroextrakce – SPME
 - přečišťování vzorků, zakoncentrování

