

## 2.3. Fázové rovnováhy

Budeme se zabývat heterogenními soustavami obsahujícími jednu či více složek, které spolu chemicky nereagují. V takovém případě počet složek odpovídá počtu chemických individuí (látek), kterými je soustava tvořena.

Fázová rovnováha vyjadřuje stav, kdy se nemění složení jednotlivých fází a tím se tedy nemění počet fází v soustavě.

Fázový diagram graficky znázorňuje podmínky rovnovážné existence (koexistence) fází.

### Podmínka fázové rovnováhy

Pro soustavu obsahující jednu složku (A) a dvě fáze (I, II) při konstantní teplotě a tlaku platí

$$dG_{T,p} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A^I} \right)_{T,p,n_A^{II}} dn_A^I + \left( \frac{\partial G}{\partial n_A^{II}} \right)_{T,p,n_A^I} dn_A^{II}$$
$$dG_{T,p} = \mu_A^I dn_A^I + \mu_A^{II} dn_A^{II}$$

Převědeme-li při konstantní teplotě a tlaku infinitesimální množství této látky  $dn_A$  z jedné fáze do druhé, musí být změna látkového množství v těchto fázích až na znaménko stejná

$$dn_A^I = -dn_A^{II}$$

a pro  $dG$  systému můžeme psát

$$dG_{T,p} = (\mu_A^{II} - \mu_A^I) dn_A^{II}$$

Kdy bude docházet k samovolné fázové přeměně?



$$dG_{T,p} < 0 \text{ tedy } (\mu_A^{II} - \mu_A^I) dn_A^{II} < 0:$$

- \*  $(\mu_A^{II} > \mu_A^I) \wedge dn_A^{II} < 0 \Rightarrow$  z fáze II, kde má látka A vyšší chemický potenciál, bude samovolně přecházet do fáze I
- \*  $(\mu_A^{II} < \mu_A^I) \wedge dn_A^{II} > 0 \Rightarrow$  látka A bude samovolně přecházet opět z fáze o vyšším chemickém potenciálu (I) do fáze o nižším chemickém potenciálu (II)

Kdy bude v dané soustavě panovat fázová rovnováha?



$dG_{T,p} = 0$  tedy  $\mu_A^{\text{II}} = \mu_A^{\text{I}} \Rightarrow$  bude-li mít látka A v obou fázích stejný chemický potenciál, nebude mít tendenci přecházet z jedné fáze do druhé.

Obecná podmínka fázové rovnováhy:

V soustavě bude panovat fázová rovnováha právě tehdy, když pro **každou** složku soustavy bude platit, že její chemický potenciál je ve všech fázích stejný.

### Gibbsův zákon fází (fázové pravidlo)

Gibbsův zákon fází udává kolik intenzivních stavových veličin lze v soustavě obsahující  $s$  složek a  $f$  fází měnit, aniž se změní počet fází v soustavě (v soustavě panuje fázová rovnováha). Intenzivní veličina, jejíž hodnotu lze volit, se označuje jako stupeň volnosti. Počet stupňů volnosti  $\nu$  se určí na základě této úvahy:

Má-li sada  $m$  lineárních rovnic pro  $n$  neznámých řešení, pak má jednoznačné řešení pro  $m = n$  a nekonečně mnoho řešení pro  $m < n$ , kde  $(n - m)$  udává počet volitelných parametrů. Určit počet stupňů volnosti pro danou soustavu tedy znamená, určit rozdíl mezi počtem všech intenzivních stavových proměnných popisujících danou soustavu a počtem rovnic, kterými jsou tyto proměnné svázány, chceme-li, aby v soustavě panovala fázová rovnováha.

Intenzivní proměnné popisující soustavu o  $s$  složkách a  $f$  fázích  $\Rightarrow$  počet intenzivních proměnných

tlak, teplota a molární zlomky všech složek ve všech fázích  $2 + s f$

Rovnice, kterými jsou tyto proměnné svázány:

- rovnice popisující podmínku fázové rovnováhy  $\Rightarrow$  počet rovnic

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1^{\text{I}} = \mu_1^{\text{II}} = \dots = \mu_1^{\text{f}} \\ \mu_2^{\text{I}} = \mu_2^{\text{II}} = \dots = \mu_2^{\text{f}} \\ \vdots \\ \mu_s^{\text{I}} = \mu_s^{\text{II}} = \dots = \mu_s^{\text{f}} \end{array} \right\} s(f-1)$$

- rovnice plynoucí z definice molárních zlomků  $\Rightarrow$  počet rovnic

$$\left. \begin{array}{l} x_1^I + x_2^I + \dots + x_s^I = 1 \\ x_1^{II} + x_2^{II} + \dots + x_s^{II} = 1 \\ \vdots \\ x_1^f + x_2^f + \dots + x_s^f = 1 \end{array} \right\} f$$

Počet stupňů volnosti:

$$v = 2 + s f - [s(f - 1) + f]$$

Gibbsův zákon fází

$$v + f = s + 2$$

## JEDNOSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

Aplikace Gibbsova zákona fází

$$v + f = s + 2$$

$$2 + 1 = 3$$

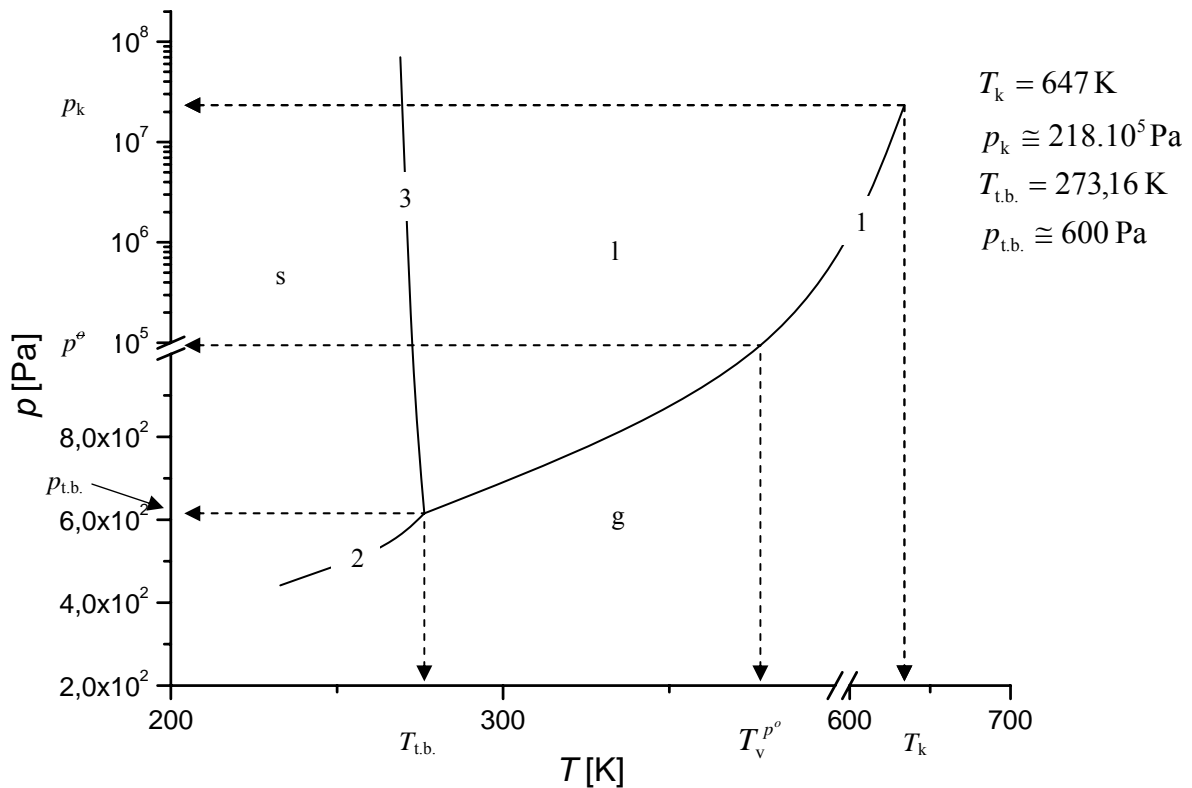
$$1 + 2 = 3$$

$$0 + 3 = 3$$

$\Rightarrow$

- maximální počet stupňů volnosti = 2 ( $p, T$ )  $\Rightarrow$  fázový diagram je dvojrozměrný ( $p$  vers.  $T$ )
- maximální počet koexistujících fází = 3
- pro 3 koexistující fáze nemáme žádný stupeň volnosti, teplota i tlak jsou jednoznačně dány, na fázovém diagramu bude tento stav zobrazovat 1 bod – tzv. trojný bod ( $T_{t.b.}, p_{t.b.}$ )
- pro 2 koexistující fáze máme jeden stupeň volnosti, mezi tlakem a teplotou existuje funkční závislost, na fázovém diagramu bude tomuto stavu odpovídat křivka
- pro 1 fázi máme 2 stupně volnosti, na fázovém diagramu bude podmínky existence 1 fáze představovat plocha

Schematicky znázorněný fázový diagram pro vodu



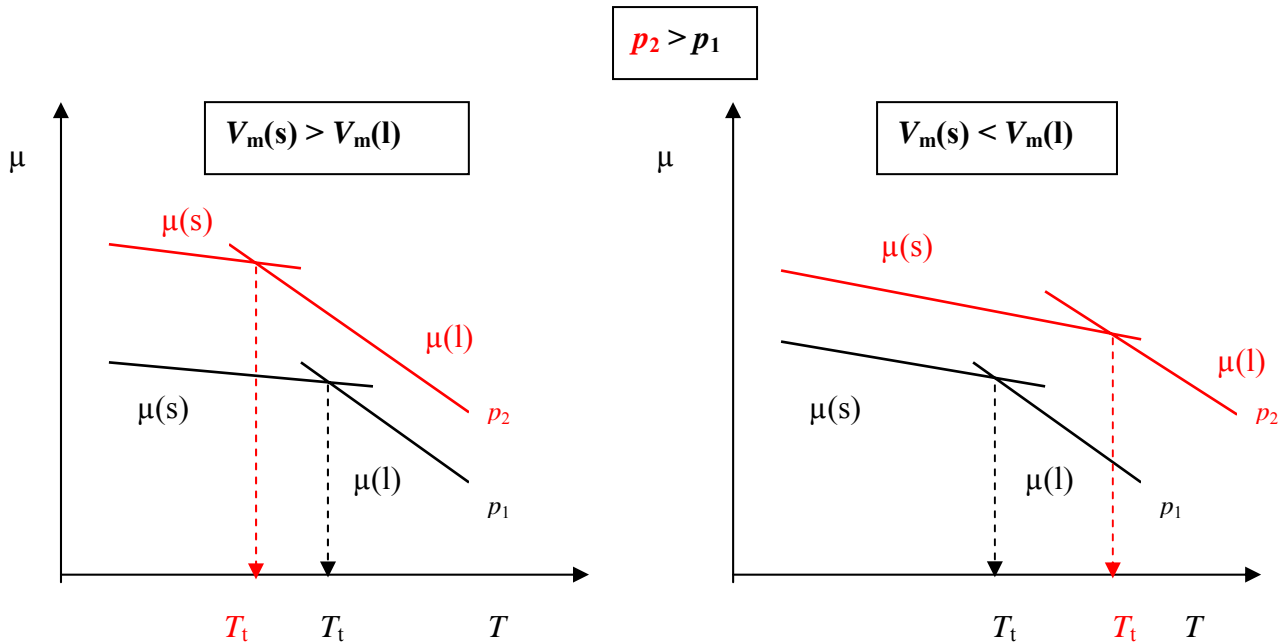
Křivka 1 znázorňuje závislost tenze páry (rovnovážného tlaku páry resp. tlaku nasycené páry) nad kapalinou na teplotě, resp. závislost bodu varu na tlaku. Teplota (bod) varu je teplota, při které se tenze páry rovná vnějšímu tlaku. Normální teplota varu je teplota varu při standardním tlaku. Křivka 1 je shora ohraničena kritickou teplotou  $T_k$  a tlakem  $p_k$ .

Křivka 2 reprezentuje podmínky pro koexistenci tuhé a plynné fáze - tzv. sublimační křivka, představuje tedy závislost sublimační tenze páry (tenze páry nad tuhým látkou) na teplotě.

Křivka 3 zobrazuje podmínky koexistence kapalně a tuhé fáze, znázorňuje tedy závislost teploty (bodu) tání na tlaku. Je to závislost strmá, tedy změnou tlaku lze ovlivnit teplotu tání jen velmi málo. U vody se vzrůstajícím tlakem teplota tání klesá, u většiny látek je tomu naopak. Tento jev souvisí s hodnotami molárních objemů látky v kapalně a tuhé fázi a lze jej kvalitativně vysvětlit pomocí schématického znázornění závislosti chemického potenciálu na teplotě při různých tlacích.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad S_m(s) < S_m(l)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$$



### Kvantitativní popis závislostí rovnovážného tlaku na teplotě v jednosložkové soustavě

Pro rovnováhu dvou fází I, II platí

$$\mu^I = \mu^{II}.$$

Změníme-li tlak o  $dp$  a teplotu o  $dT$  tak, aby zůstala zachována rovnováha, musí platit

$$\mu^I + d\mu^I = \mu^{II} + d\mu^{II}.$$

Z porovnání těchto rovnic plyne

$$d\mu^I = d\mu^{II}.$$

Chemický potenciál čisté složky je roven molární Gibbsově energii

$$d\mu = dG_m = V_m dp - S_m dT.$$

Dosažením dostaneme

$$V_m^I dp - S_m^I dT = V_m^{II} dp - S_m^{II} dT$$

$$\underbrace{(S_m^{II} - S_m^I)}_{\Delta_{f.p.} S_m} dT = \underbrace{(V_m^{II} - V_m^I)}_{\Delta_{f.p.} V_m} dp$$

$\Delta_{f.p.} S_m$ ,  $\Delta_{f.p.} V_m$  představují změnu příslušné molární veličiny při reverzibilní fázové přeměně

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{f.p.} S_m}{\Delta_{f.p.} V_m}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{f.p.} H_m}{T \Delta_{f.p.} V_m}$$

Clapeyronova rovnice

Clapeyronova rovnice je přesná rovnice, která platí pro jakoukoliv dvoufázovou rovnováhu v jednosložkové soustavě.

Pro rovnováhu mezi kondenzovanou fází (s, l) a plynnou fází (g) lze Clapeyronovu rovnici dále upravit. Konkrétně pro rovnováhu mezi kapalnou a plynnou fází:

$$\Delta_{v\acute{y}p.} V_m = V_m(g) - V_m(l) \cong V_m(g)$$

Za předpokladu ideálního chování plynné fáze pak dostaneme přibližnou rovnici

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{v\acute{y}p.} H_m}{RT^2} p$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{v\acute{y}p.} H_m}{RT^2}$$

Clausiova-Clapeyronova rovnice