

DVOUSLOŽKOVÉ SYSTÉMY

Aplikace Gibbsova zákona fází

$$v + f = s + 2$$

$$3 + 1 = 4$$

$$2 + 2 = 4$$

$$1 + 3 = 4$$

} \Rightarrow maximálně 3 proměnné, pro fázový diagram bychom potřebovali trojrozměrný graf, používáme plošné grafy, kdy volíme buď konstantní teplotu (izotermický fázový diagram), či konstantní tlak (izobarický fázový diagram)

Přehled dvousložkových systémů, o které se budeme zajímat:

2 kapaliny - ideální systém

- reálný systém - neomezeně mísitelné kapaliny

- omezeně mísitelné kapaliny

kapalina + plyn

kapalina + tuhá látka - zředěný roztok \rightarrow koligativní vlastnosti

- fázový diagram pro systém $\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$

Dvě kapaliny - ideální systém

Jedná se o dvě kapaliny, které tvoří ideální kapalnou směs, tzn. že jsou dokonale mísitelné. Takový systém může tedy obsahovat maximálně 1 kapalnou fázi. Nad kapalnou fází se za určitých podmínek bude vytvářet plynná fáze, o které budeme rovněž předpokládat, že se chová ideálně. Složení fází budeme popisovat molárními zlomky, pro kapalnou fázi zachováme běžný symbol x , pro plynnou fázi použijeme y .

K popisu této soustavy slouží dva jednoduché empirické zákony:

Raoultův zákon, podle kterého je při zvolené teplotě T parciální tlak i -té složky nad roztokem p_i přímo úměrný molárnímu zlomku této složky v roztoku x_i a konstantou úměrnosti je tenze páry čisté složky p_i^* při teplotě T

$$p_i = p_i^* x_i$$

V ideální kapalné směsi složek A a B platí Raoultův zákon pro obě složky smíšené v jakémkoliv poměru

$$p_A = p_A^* x_A \quad p_B = p_B^* x_B .$$

Raoultův zákon slouží k definici ideální kapalné směsi.

Daltonův zákon popisuje chování ideální plyně směsi a říká, že celkový tlak plyně směsi p je roven součtu parciálních tlaků všech složek

$$p = \sum_i p_i$$

Kombinací Raoultova a Daltonova zákona pro zvolený systém získáme vztah vyjadřující lineární závislost celkového rovnovážného tlaku nad roztokem na složení kapalné fáze:

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

Při zvolené teplotě a tlaku je složení kapalné a plyně fáze obecně rozdílné - plyná fáze obsahuje více těkavější složky - důkaz:

$$y_A = \frac{p_A}{p}$$

$$y_A = \frac{p_A^* x_A}{(p_A^* - p_B^*) x_A + p_B^*}$$

$$\frac{y_A}{x_A} = \frac{p_A^*}{(p_A^* - p_B^*) x_A + p_B^*}$$

$$p_A^* > p_B^* \Rightarrow y_A > x_A$$

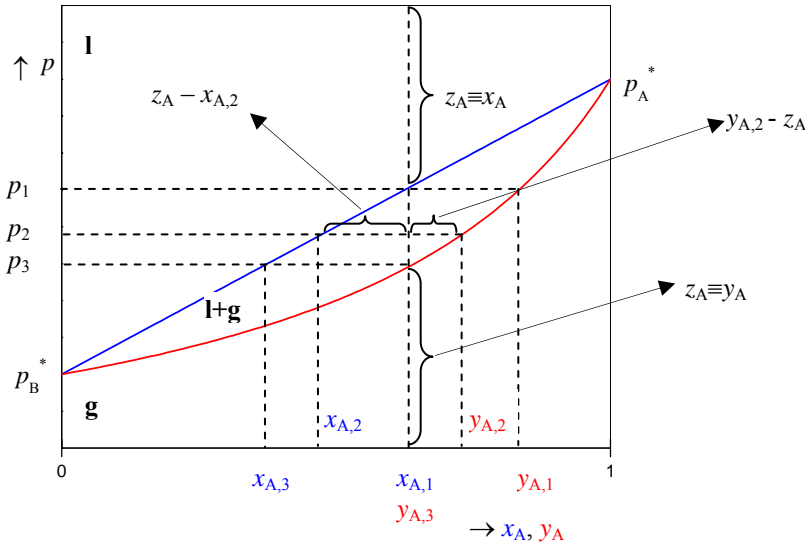
Jak závisí celkový rovnovážný tlak nad roztokem na složení plyně fáze?

$$\left. \begin{array}{l} p_A = p_A^* x_A \\ p_A = y_A p \end{array} \right\} \Rightarrow x_A = \frac{y_A p}{p_A^*}$$

$$p = (p_A^* - p_B^*) \frac{y_A p}{p_A^*} + p_B^*$$

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* - (p_A^* - p_B^*) y_A}$$

Fázový diagram izotermický získáme zakreslením těchto dvou závislostí do jednoho grafu.



z_A - molární zlomek složky A v soustavě

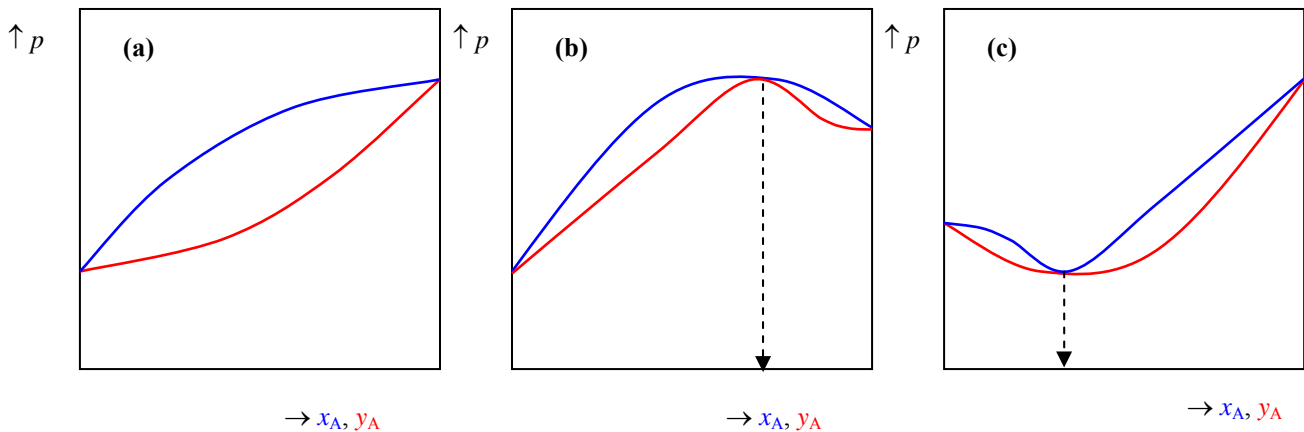
$$z_A = \frac{n_A(g) + n_A(l)}{n_A(g) + n_A(l) + n_B(g) + n_B(l)}$$

Pákové pravidlo

$$\left. \begin{aligned} n_A &= z_A [n(g) + n(l)] \\ n_A &= x_A n(l) + y_A n(g) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \frac{n(g)}{n(l)} = \frac{z_A - x_A}{y_A - z_A}$$

Dvě kapaliny neomezeně mísitelné – reálný systém

Ukázky izotermických fázových diagramů – schématická znázornění



Na obr. (a) je znázorněn systém, který se svým chováním nejvíce blíží systému ideálnímu, plynná fáze vždy obsahuje více těkavější složky než fáze kapalná.

Na obr. (b) a (c) jsou znázorněny systémy tvořící azeotropickou směs, tedy směs, u které mají plynná a kapalná fáze stejné složení.