

JEDNOSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

Aplikace Gibbsova zákona fází

$$v + f = s + 2$$

$$2 + 1 = 3$$

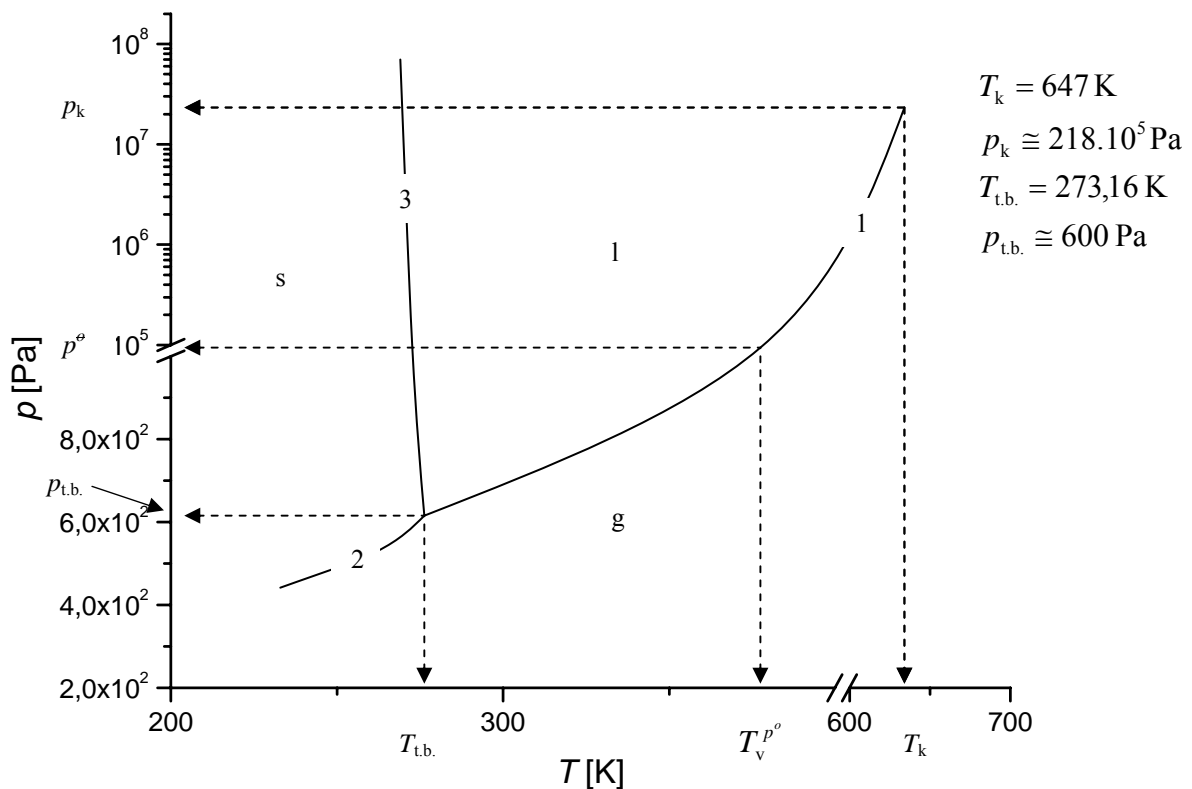
$$1 + 2 = 3$$

$$0 + 3 = 3$$

} ⇒

- maximální počet stupňů volnosti = 2 (p, T) ⇒ 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



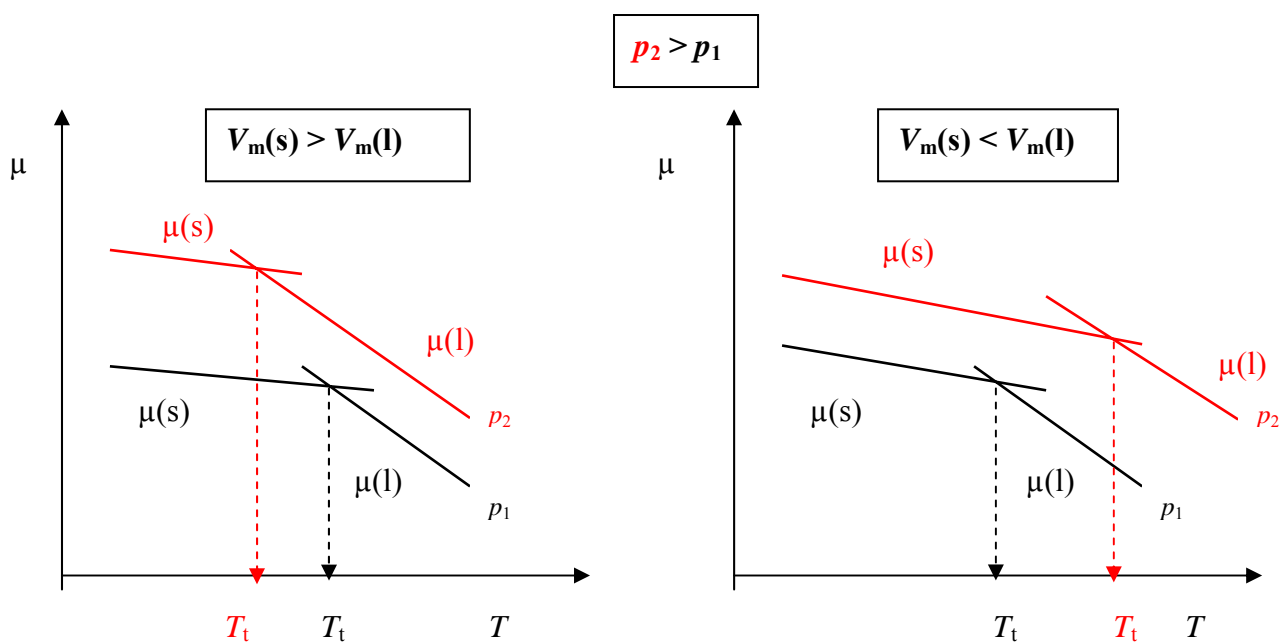
Křivka 1 znázorňuje závislost tenze páry (rovnovážného tlaku páry resp. tlaku nasycené páry) nad kapalinou na teplotě, resp. závislost bodu varu na tlaku. Teplota (bod) varu je teplota, při které se tenze páry rovná vnějšímu tlaku. Normální teplota varu je teplota varu při standardním tlaku. Křivka 1 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 tuhou 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

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

Dosazením 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:

$$\Delta_{vyp.} V_m = V_m(g) - V_m(l) \cong V_m(g)$$

Za předpokladu ideálního chování plynné fáze pak dostaneme přibližnou rovnici

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vyp.} H_m}{RT^2} p$$

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

Clausiova-Clapeyronova rovnice