

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 plynné směsi a říká, že celkový tlak plynné 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 plynné fáze obecně rozdílné - plynná fáze obsahuje více těkavější složky - důkaz:

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

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

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

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

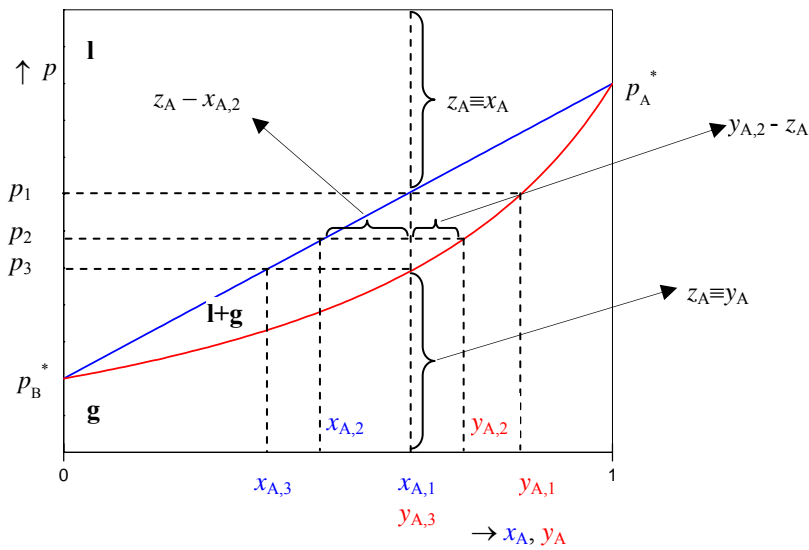
Jak závisí celkový rovnovážný tlak nad roztokem na složení plynné fáze?

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

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

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

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



z_A - molární zlomek složky A
v soustavě

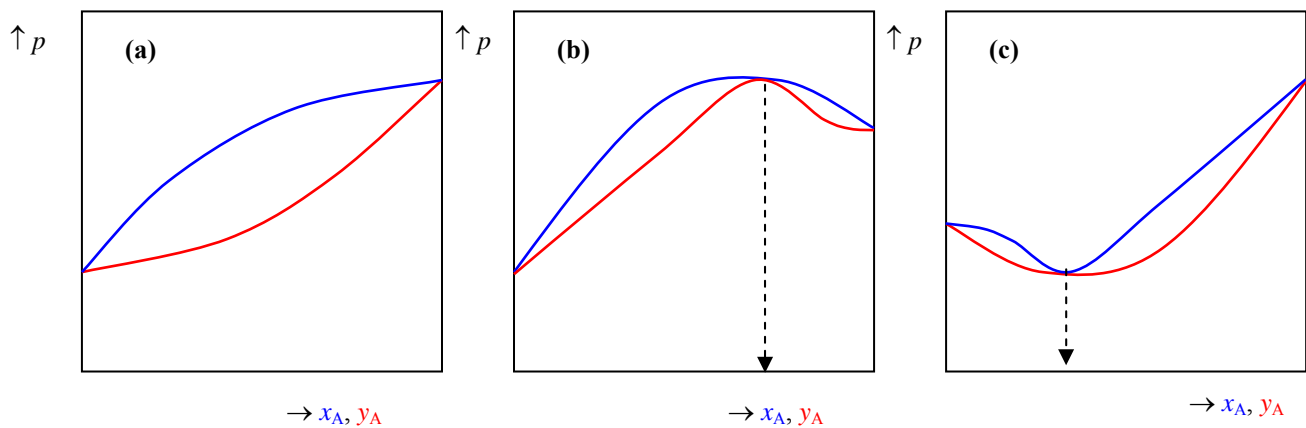
$$z_A = \frac{n_A(g) + n_A(l)}{n_A(g) + n_A(l) + n_B(g) + n_B(l)}$$

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



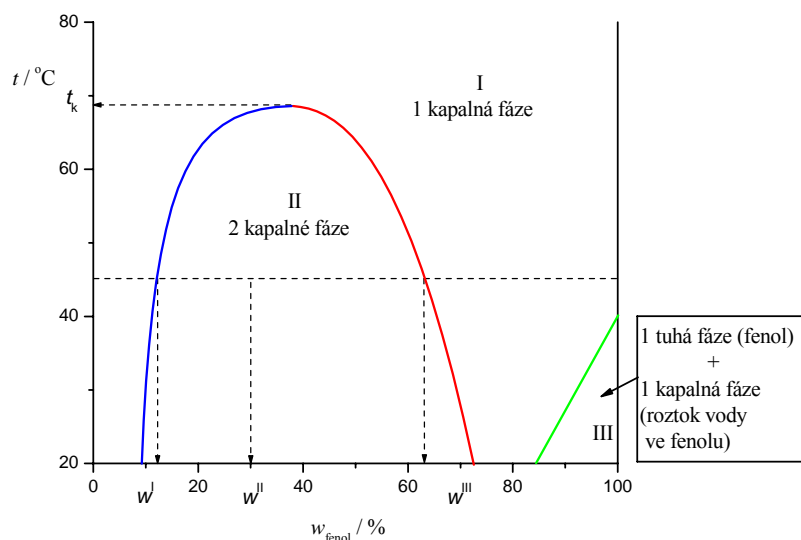
Na obr. (a) je znázorněn systém, který se svým chováním nejvíce blíží systému ideálnímu, plynná fáze vždy obsahuje více těkavější složky než fáze kapalná.

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

Soustava dvou omezeně mísitelných kapalin

Příklady izobarických fázových diagramů

Voda + fenol



Modrá část křivky (vzestupná) znázorňuje závislost rozpustnosti fenolu ve vodě.

Červená část křivky (sestupná) znázorňuje závislost rozpustnosti vody ve fenolu.

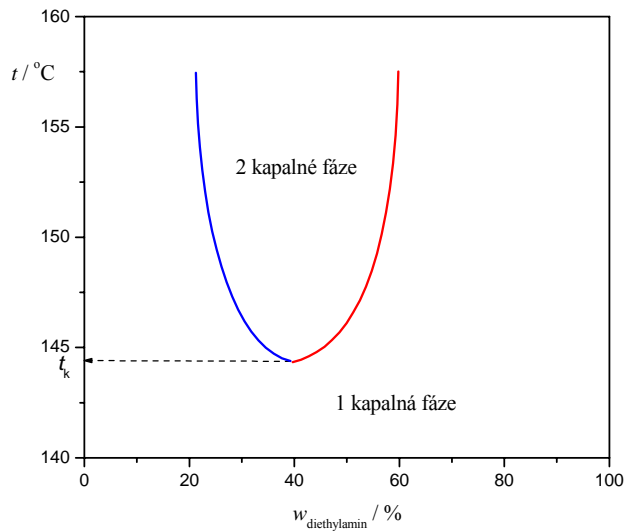
Zelená křivka znázorňuje snížení teploty tání fenolu v důsledku přítomnosti vody.

Rozpustnost vody ve fenolu i fenolu ve vodě se vzrůstající teplotou roste, až při tzv. kritické rozpouštěcí teplotě t_k se složení obou roztoků vyrovná. Nad touto teplotou se voda s fenolem mísí neomezeně. Patří mezi systémy s horní rozpouštěcí teplotou.

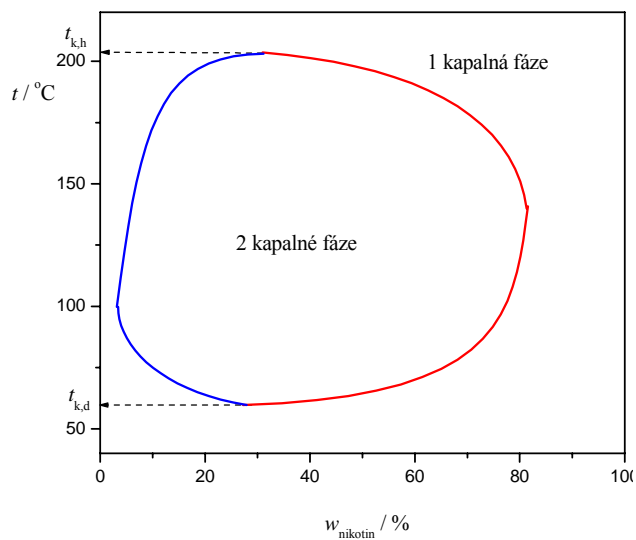
Plocha I odpovídá jednofázové oblasti.

Plocha II zobrazuje podmínky koexistence dvou kapalných fází. Pro koexistenci dvou fází ve dvousložkové soustavě z Gibbsova zákona fází vycházejí dva stupně volnosti. Při zvoleném tlaku a teplotě musí být složení obou fází dáno. Složení těchto dvou kapalných fází odpovídá nasyceným roztokům. Např. smísíme-li při teplotě 30°C vodu s fenolem v poměru odpovídajícím hmotnostnímu zlomku w^{II} , vytvoří se dvě kapalně fáze o složení w^I a w^{III} .

Voda + diethylamin – soustava s dolní kritickou rozpouštěcí teplotou



Voda + nikotin – soustava s horní i dolní kritickou rozpouštěcí teplotou



Soustava kapalina + plyn, který se v kapalině rozpouští

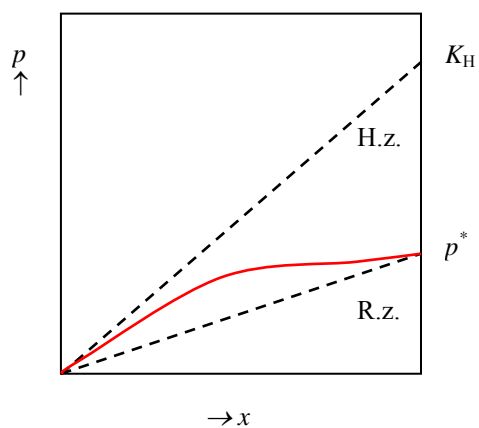
Rozpouštění plynu v kapalině se řídí empirickým **Henryho zákonem**

$$p_i = K_{H,i} x_i$$

ve kterém $K_{H,i}$ je Henryho konstanta pro daný plyn. Henryho konstanta a tím i rozpustnost plynů závisí na teplotě. S rostoucí teplotou rozpustnost plynů klesá.

Poznámka:

Henryho zákon ($p_i = K_{H,i} x_i$) platí i pro rozpouštění kapaliny v kapalině, ovšem pouze pro složku, jejíž molární zlomek se blíží nule (rozpuštěná látka). Nejedná se o rozpor s Raoultovým zákonem ($p_i = p_i^* x_i$)? Ne, oba zákony jsou empirické, v reálných systémech se podle Henryho zákona řídí rozpuštěná látka, podle Raoultova zákona rozpouštědlo. Pouze v ideální kapalně směsi splňují Raoultův zákon obě složky v celém rozsahu.



Schématické znázornění reálného chování složky (červená křivka- plná čára), jejíž hodnota Henryho konstanty je vyšší než její tenze páry.