

Fázové rovnováhy

Fáze (ve fyzikální chemii): část systému, která má stejné* složení, teplotu, tlak atd.

*nebo spojitě se měnící

Fáze	Složky
Kapalná - moře	Voda
Pevná - ledovec	Kyslík
Plynná – vzduch	Dusík
Oblaka: kapalina+led	NaCl

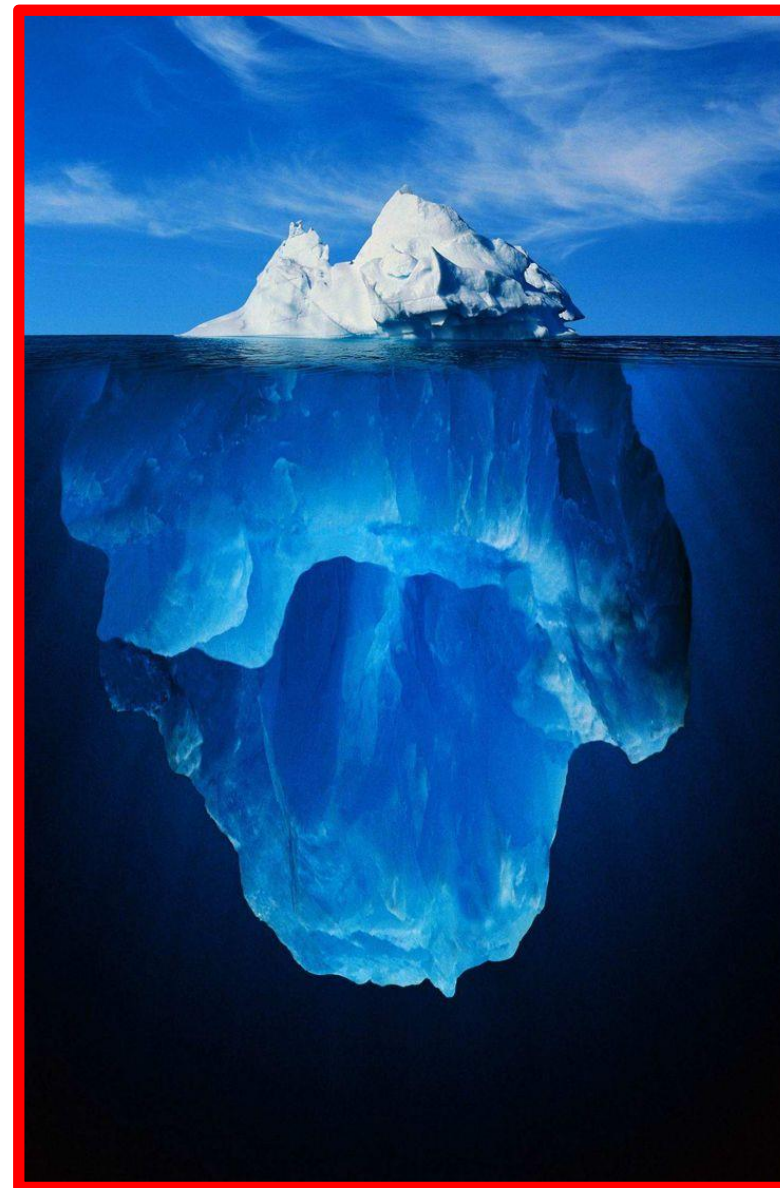
Vyskytující se fázové rovnováhy:

Voda – výpar na páru (relativní vlhkost vzduchu)

Voda – kapalina-led

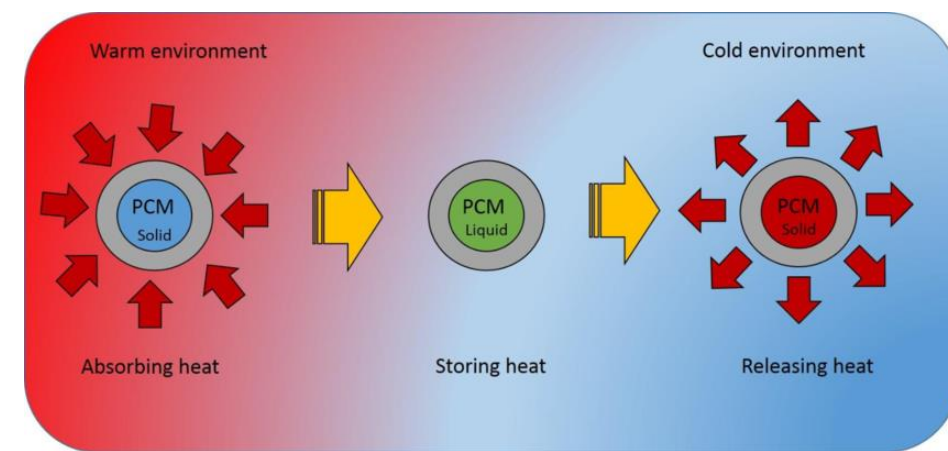
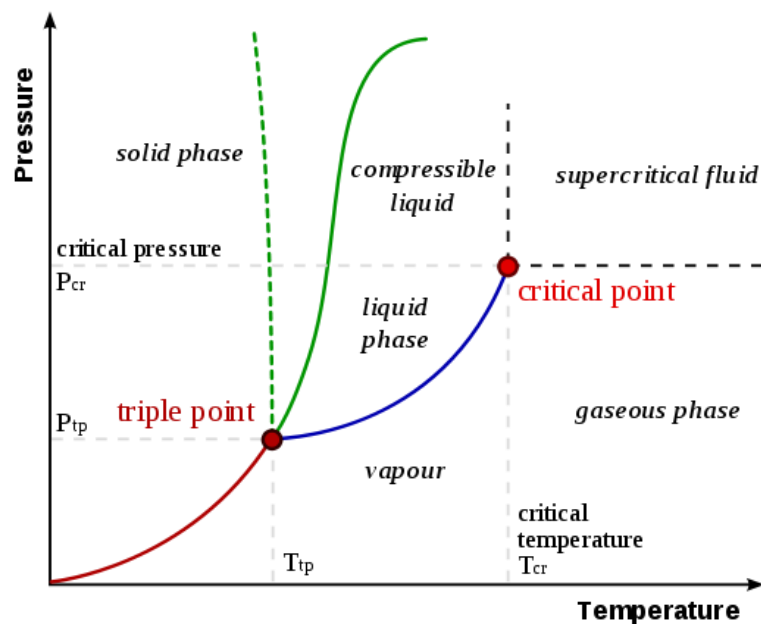
Voda – rozpouštění kyslíku/dusíku/NaCl

Oblaka – kondenzace páry, tuhnutí kapaliny na led



systém

FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V JEDNOSLOŽKOVÝCH SYSTÉMECH



phase changing materials: pevná látka - kapalina

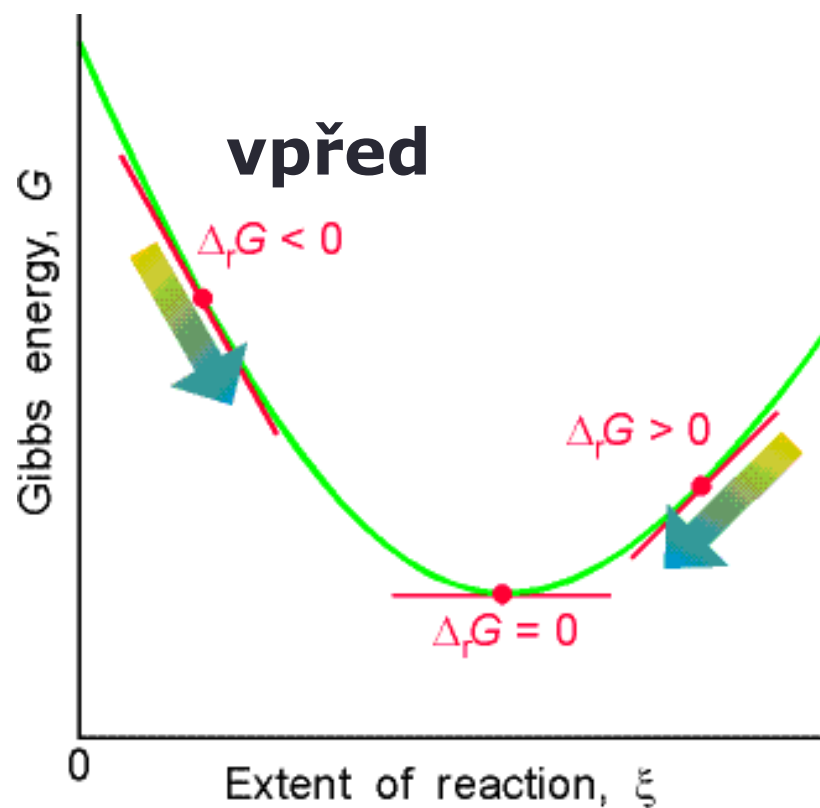
Co znamená „systém ve fázové rovnováze“?

▪ Chemický potenciál μ_i

Připomeňme si Gibbsovu energii: používá se v chemické rovnováze

Samovolný děj:

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r < 0$$



**reakce běží
zpět**

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r > 0$$

Rovnováha $\Delta G_r = 0$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r = 0$$

Chemický potenciál μ_i

...změna Gibbsovy energie látky i (přijatá, odevzdaná) spojená se změnou látkového množství látky i v důsledku probíhající chemické reakce

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,další složky}$$

Systémy s více fázemi (označené indexem j)... změna G spojená se změnou látkového množství látky i ve fázi j (změna fáze – tání, výpar..):

$$\mu_{i,j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i,j}} \right)_{T,p,další složky}$$



$$\mu_{i,j} = \Delta G_{sl,i}^0 + RT \ln(a_{i,j})$$

chemická potenciál složky i ve fázi j závisí na její slučovací $\Delta G_{sl,i}^0$ (vlastnost látky) a aktivitě (v dané fázi)

Trojný bod vody (1 složka): 3 fáze v rovnováze

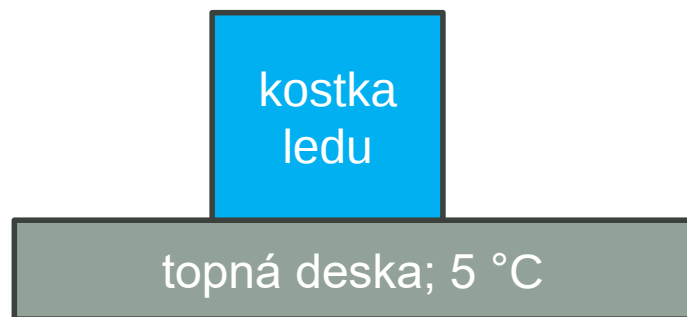
Systém ve fázové rovnováze

- Systém ve fázové rovnováze obsahuje alespoň dvě koexistující fáze, které mají stejný tlak, teplotu a **chemický potenciál jednotlivých složek je stejný ve všech fázích**
- je v tom skrytá snaha o minimální G celého systému

izolovaný systém (nevyměňuje teplo ani hmotu s okolím)

1 složka: voda

2 fáze: kapalná a pevná



$$\mu_{\text{voda;pevná}} > \mu_{\text{voda;kapalná}}$$

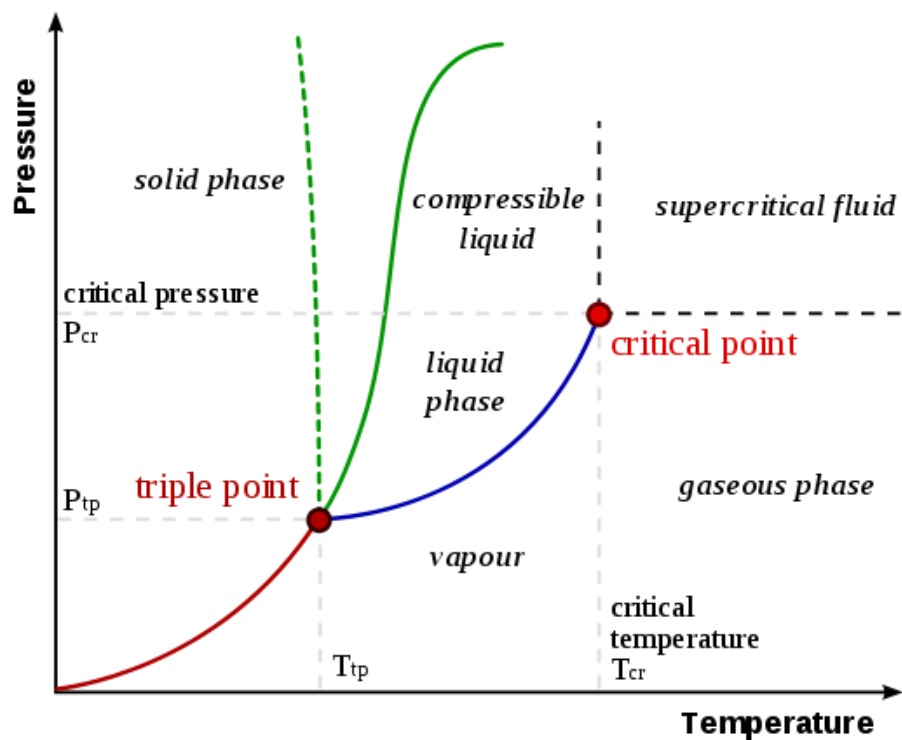
fázová rovnováha není



$$\mu_{\text{voda;pevná}} = \mu_{\text{voda;kapalná}}$$

fázová rovnováha je

Gibbsovo fázové pravidlo



$$v = k - f + 2$$

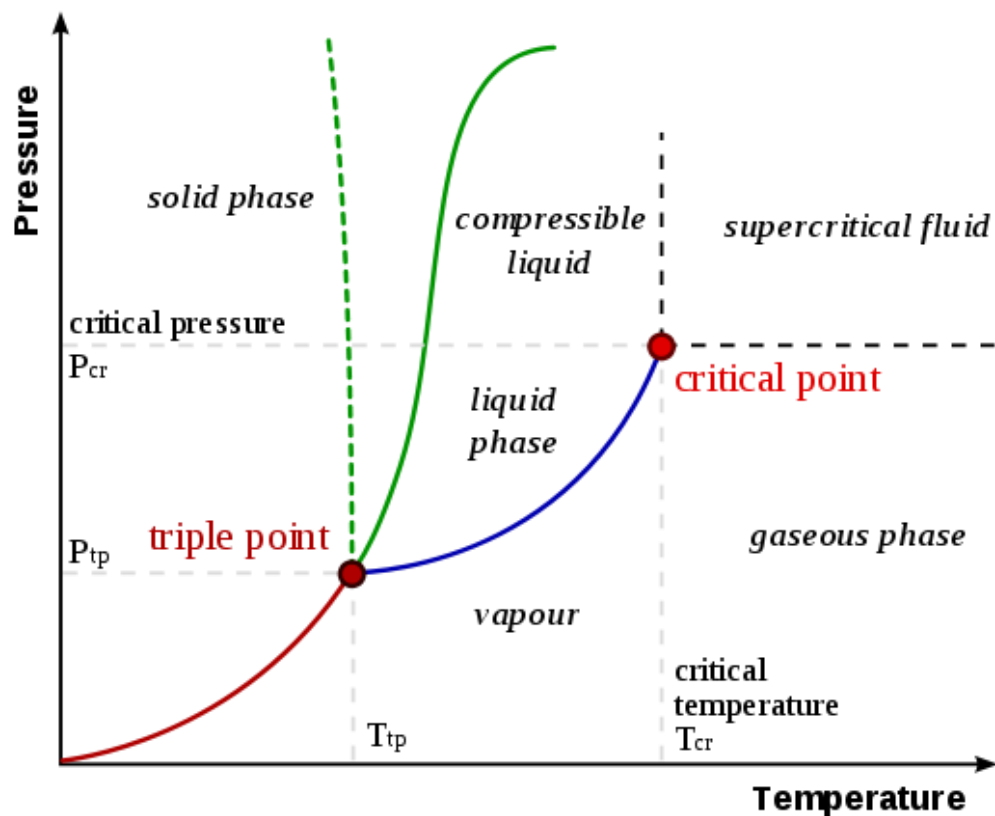
Stupně volnosti Složky Fáze T,p

Čára s-l: $v=1-2+2=1$

Trojný bod: $v=1-3+2=0$

Fázový diagram jednosložkového systému

Proč jsou ty čáry zrovna takhle?



Clapeyronova rovnice:

určuje směrnici rovnovážné čáry v pT diagramu

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V}$$

skupenské teplo fázového přechodu

změna molárního objemu spojená s daným fázovým přechodem

Rovnováha pevná látka-kapalina v jednosložkových systémech

tání – tuhnutí; křivka solidus-liquidus

tání a var = endotermní děj

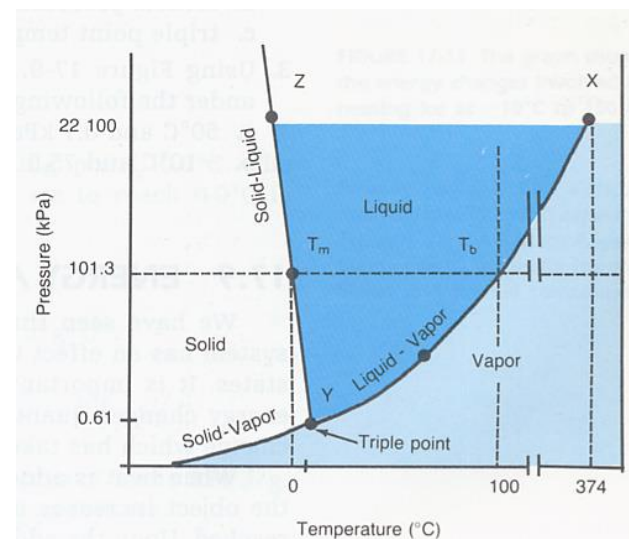
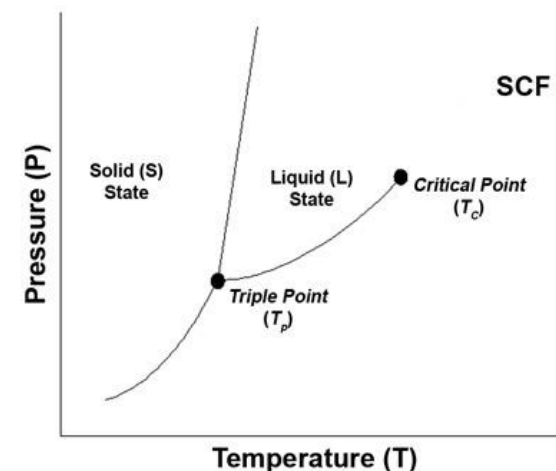
ΔH vždy kladné

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$$

kladná
kapalina má větší objem, než tuhá

záporná
kapalina má menší objem, než tuhá

anomálie vody
dále Ga, Bi, Pu, Ce

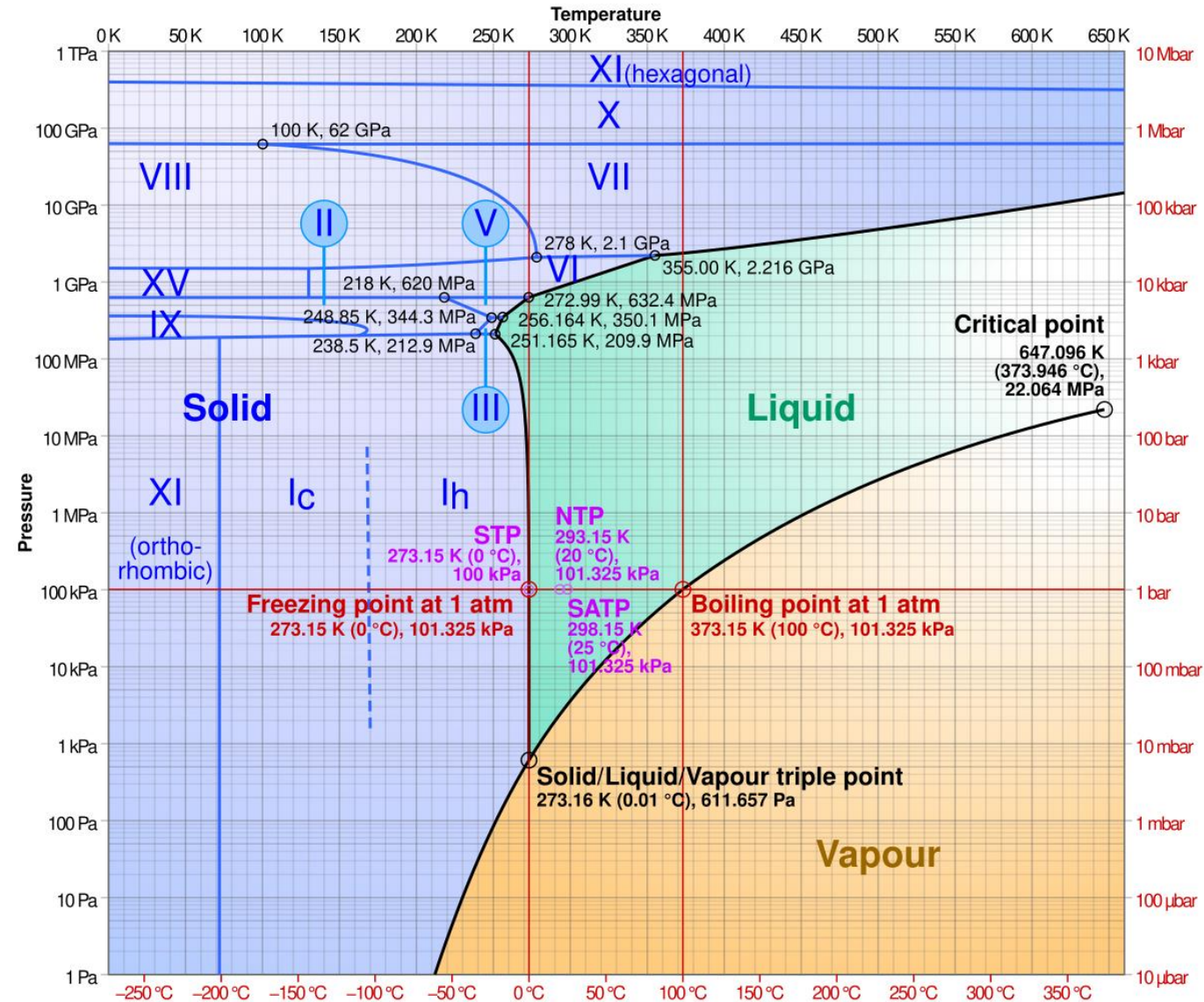


Určete teplotu tání ledu na dně Mariánského příkopu. Hloubka příkopu je 10 994 m, tlak na dně je 108,6 MPa.

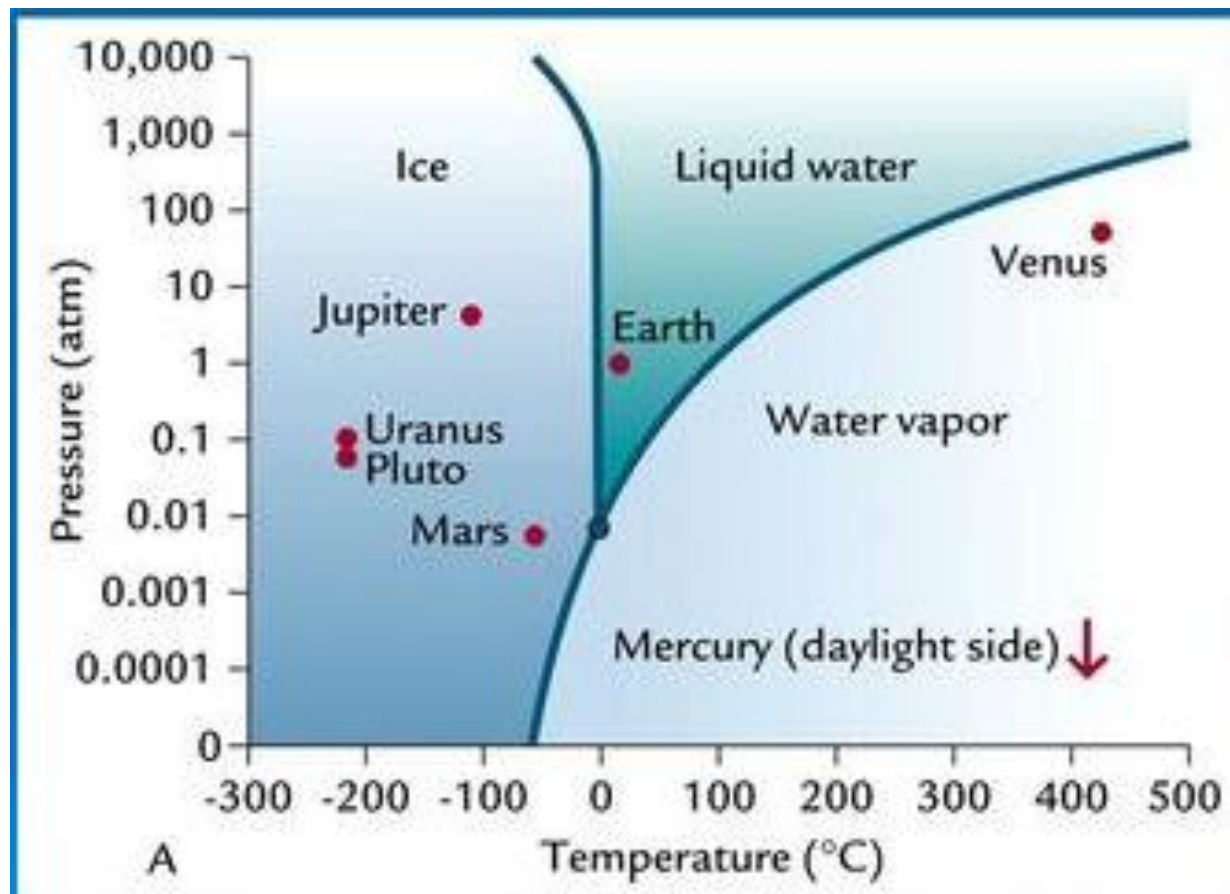
Uvažujte, že entalpie tání vody 6 kJ/mol, hustota kapalné vody 1000 kg/m³, hustota ledu 917 kg/m³. Zanedbejte závislost ΔH a ΔV na teplotě, Molární hmotnost vody je 18 g/mol.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V}$$

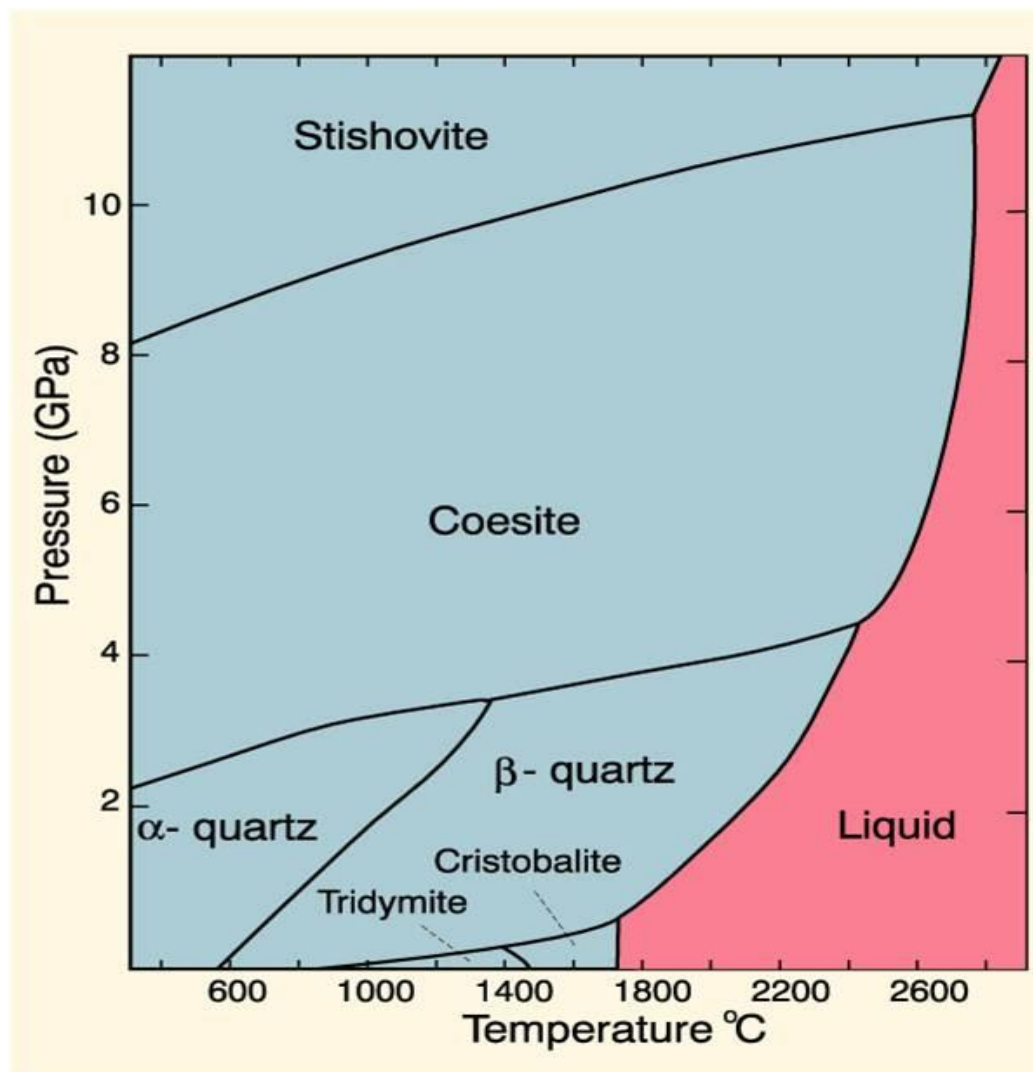
Kompletní fázový diagram vody



Fázový diagram vody a život na jiných planetách

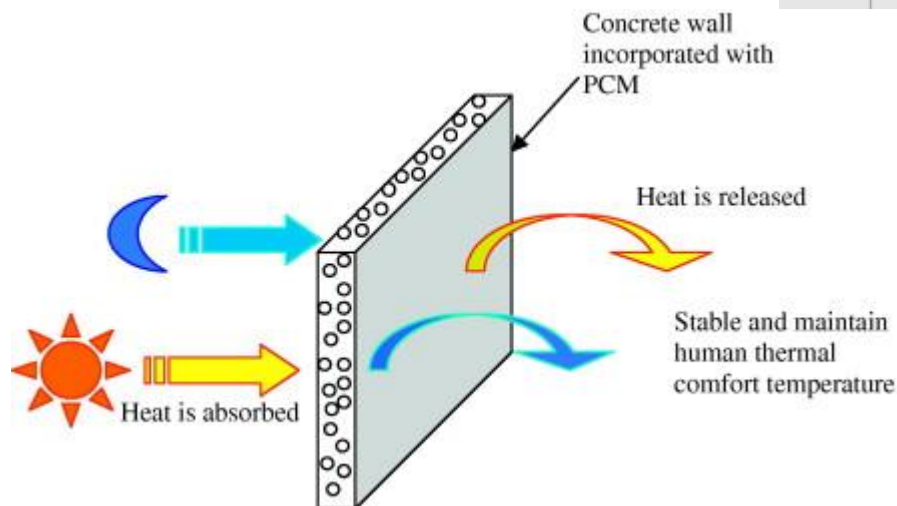
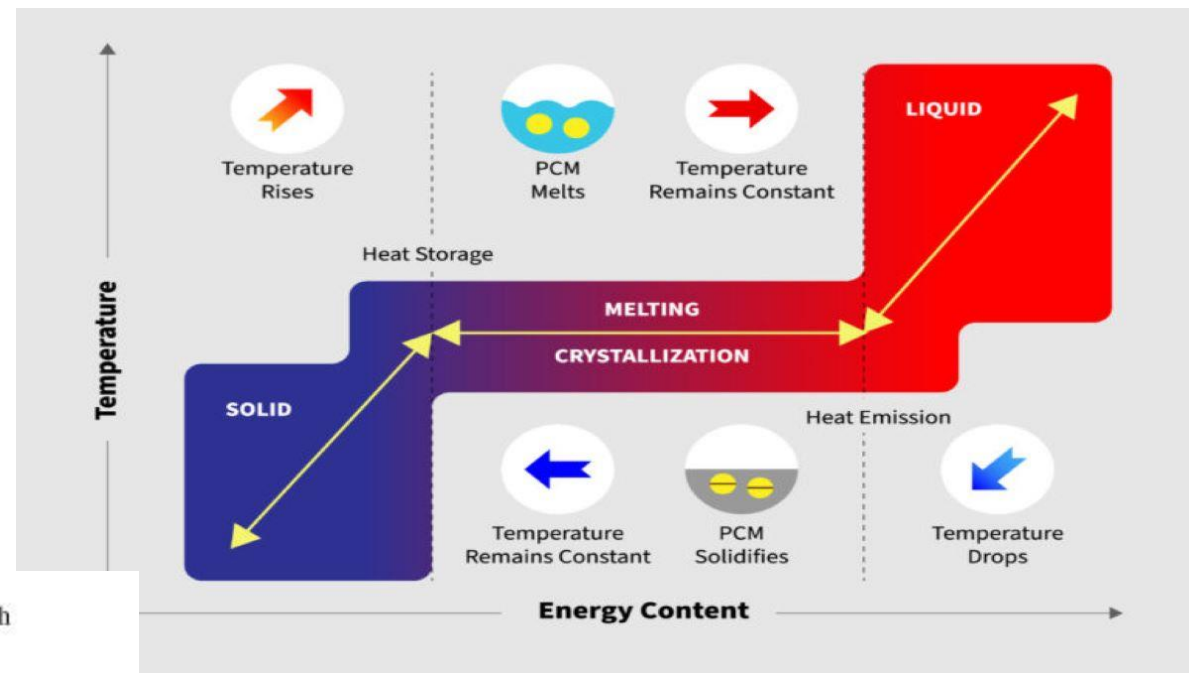


Fázový diagram oxidu křemičitého



Využití rovnováha pevná látka-kapalina k ukládání tepla

- Ukládání tepla „pro pozdější využití“ – teplo se použije k roztavení látky, která později opět ztuhne a teplo uvolní zpět
- „Phase changing materiál“
- využití v konstrukcích – tlumí teplotní výkyvy



Pipe-capsules

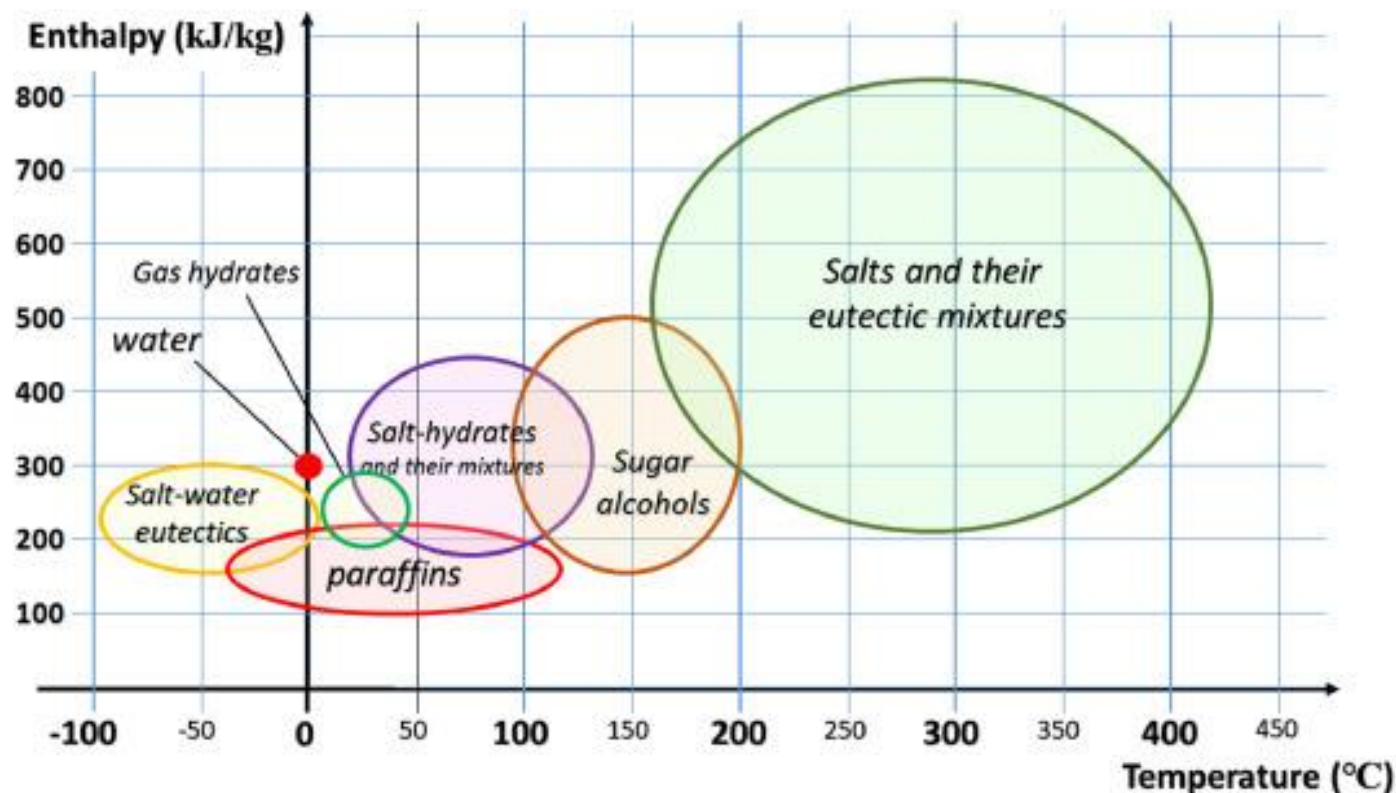


Využití rovnováha pevná látka-kapalina k ukládání tepla

požadavky na PCM:

- vhodná teplota skupenské změny
- vysoká hodnota entalpie tání
- vysoká tepelná kapacita
- vysoká tepelná vodivost
- časová stabilita, nízká korozivnost, bezpečnost

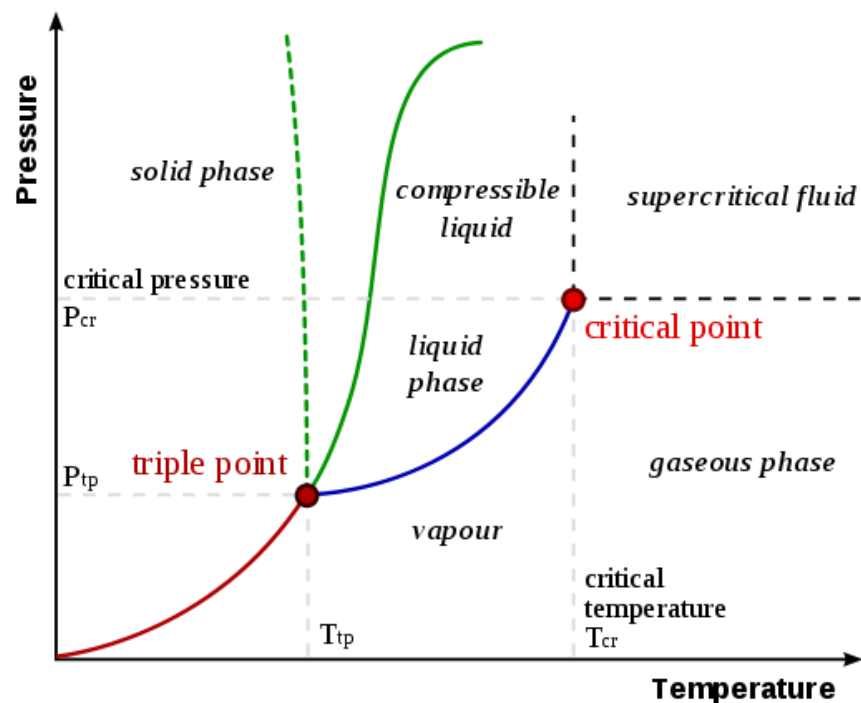
Phase change material	Melting point, °C	Latent heat of fusion, kJ/kg
Emerest 2325	17–21	138–140
Glycerin	17.9	198.7
Hexadecane $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$	18	236
Paraffin C16-C18	19	152
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	21	198
Heptadecane $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	22	214
RT25 Paraffin	24	164
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25.8	125.9
Vinyl stearate	27	122
Octadecane $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CH}_3$	28	244



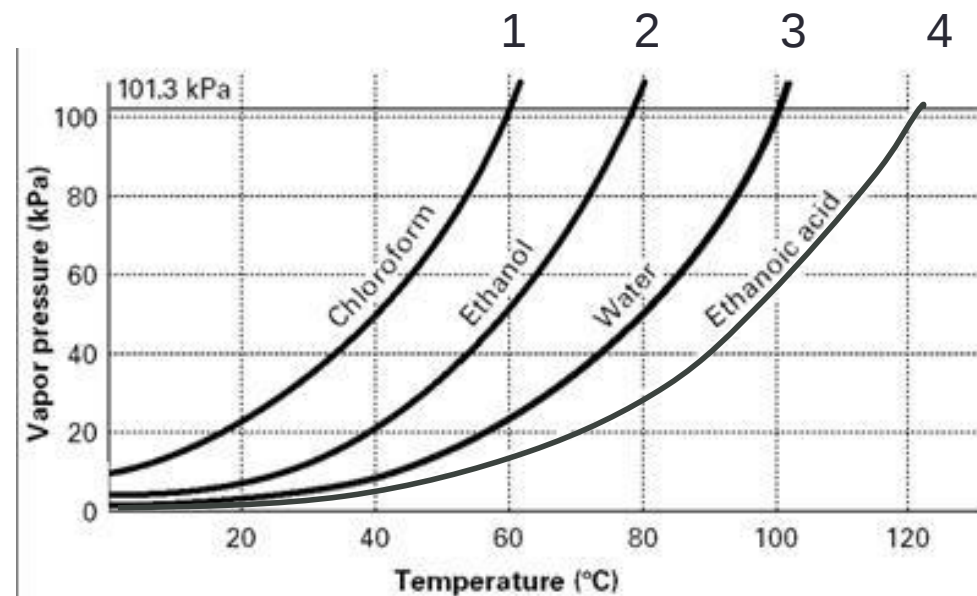
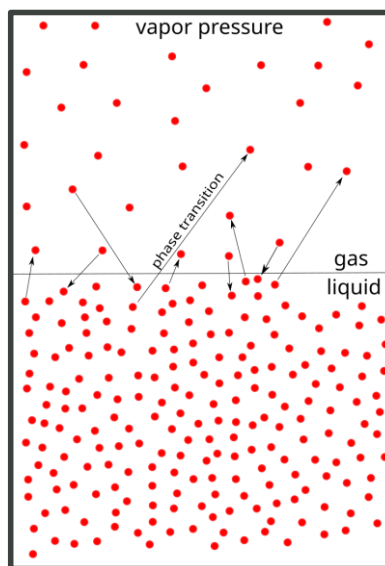
Minerál mirabilit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ taje při teplotě 21°C . Spočítejte množství tepla, které je schopen akumulovat jeden kilogram mirabilitu, který je ohřát z 5°C na 25°C . Entalpie tání je 198 kJ/kg , tepelná kapacita (pevné i kapalně formy) je 1300 J/kg/K .

Rovnováha kapalina-pára v jednosložkových systémech

křivka liquidus-gasus



- rovnovážná křivka kapalina pára v jednosložkovém systému definuje výraz **tlak nasycené páry (tenze par) p^{sat}**
- významná charakteristika kapaliny – popisuje její tendenci se vypařovat (těkat)



chloroform, ethanol, kyselina octová, voda?

Závislost tenze páry na teplotě

Clapeyronova rce.

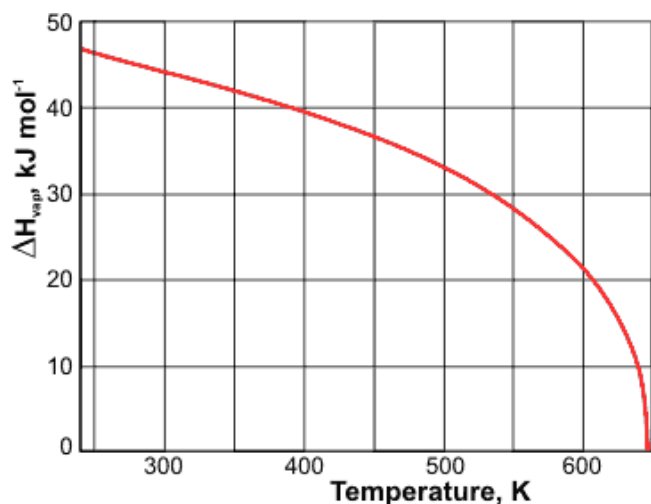
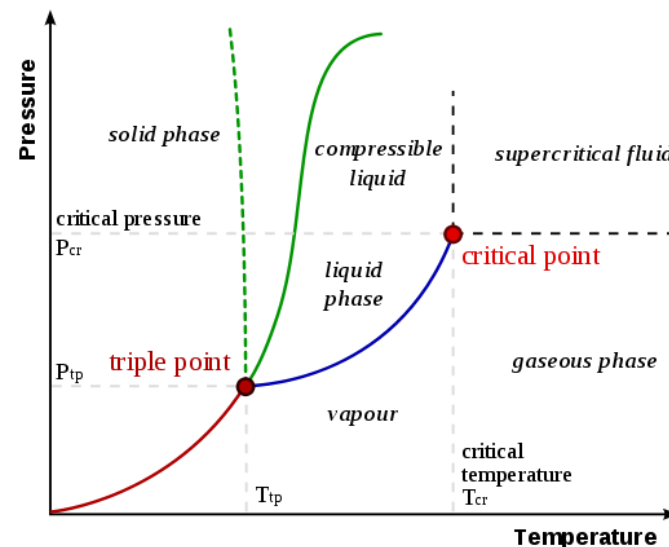
$$\frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H}{\Delta V}$$

1 mol ideálního plynu:

$$V = \frac{RT}{p}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p}{T} \frac{\Delta H}{RT} \rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \rightarrow \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \rightarrow \ln \frac{p_2^{sat}}{p_1^{sat}} = \frac{\Delta H_{výpar}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

za předpokladu, že výparná entalpie nezávisí na teplotě



Skutečná závislost výparné entalpie vody na T

Závislost tenze páry na teplotě

Clausius-Clapeyronova rovnice:

$$\ln \frac{p_2^{sat}}{p_1^{sat}} = \frac{\Delta H_{výpar}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Praktičtější Antoineova rovnice:

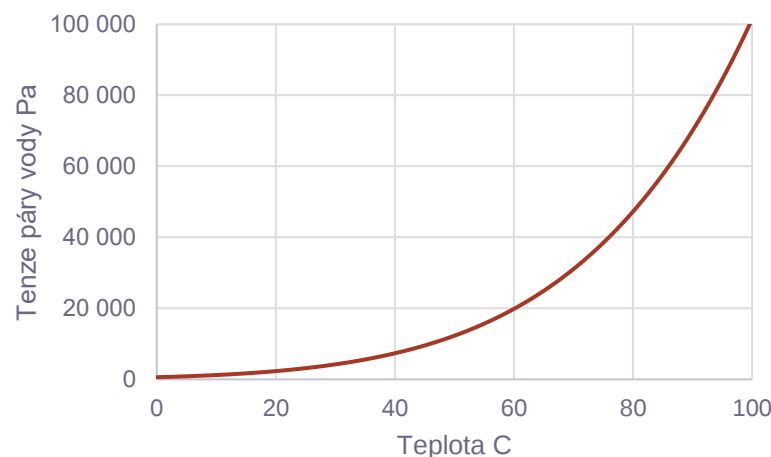
$$\log p^{sat} = A - \frac{B}{C + t}$$

vždy se musí uvádět s jednotkami p a T

- var kapaliny nastává tehdy, když **tenze páry kapaliny = tlak okolní atmosféry**
- **normální bod varu:** teplota, při níž se látka vaří (= je v rovnováze kapalina-pára) při **normálním tlaku**

Antoineova rovnice pro vodu:

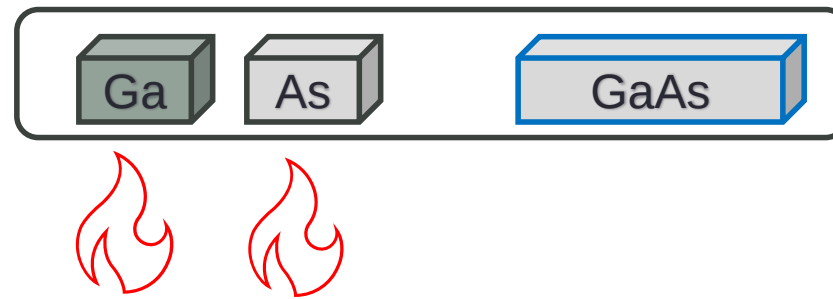
$$\log p^{sat} (\text{Pa}) = 10,23 - \frac{1750}{235 + t(^{\circ}\text{C})}$$



- sublimace pevné fáze funguje stejně, jako var



Arzen: polokov, výroba polovodičů (např. GaAs arsenid galitý)



Pro arzen platí závislost tenze par (kPa) na teplotě (K):

var kapalného As: $\log p^{sat} = 5,815 - \frac{2460}{T}$

sublimace pevného As: $\log p^{sat} = 9,925 - \frac{6947}{T}$

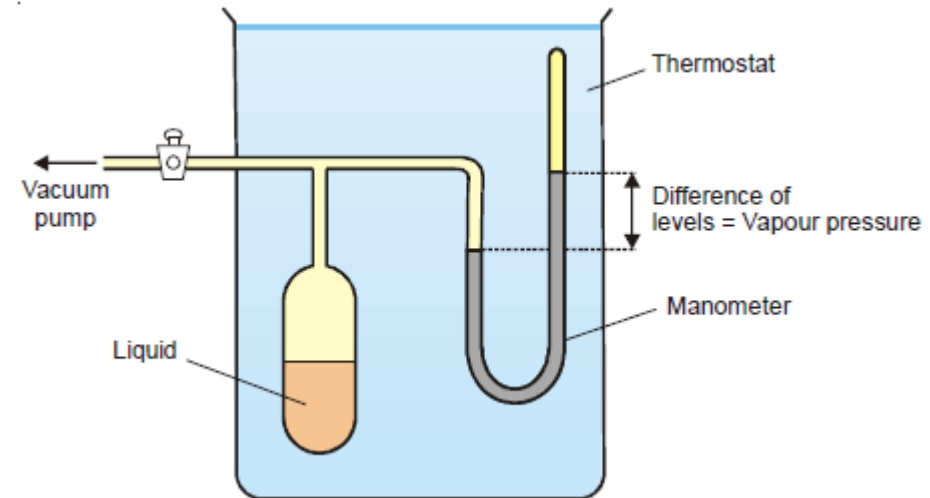
1. Určete sublimační teplotu arzenu při normálním tlaku
2. Určete trojný bod arzenu a načrtněte jeho pT diagram.

Určování pT diagramu „neznámé“ látky

- teplota tání: sledování prodlevy při zahřívání látky
- bodotávek: opticky se sleduje roztavení krystalku látky



- teplota varu v závislosti na tlaku:
1. vložím látku do baňky a vevakuuji aparát
 2. nastavím teplotu – externí termostat
 3. látka se začne vařit a ustaví se rovnováha kapalina – pára – až se tlak ustálí
 4. získám 1 bod na křivce varu



Raoultův-Daltonův zákon

- přesun do vícesložkových systémů
- parciální tlak par látky i nad kapalinou (vícesložkovou) je úměrný tenzi par látky i a její koncentraci v kapalině

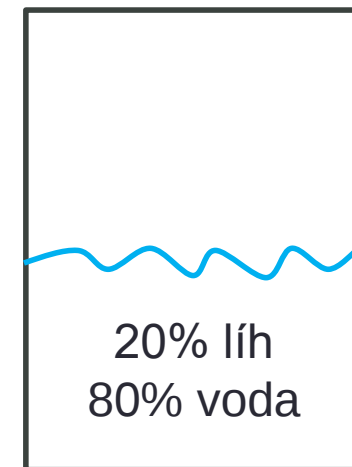
$$p_i = p_i^{sat} \cdot x_i$$

parciální tlak i v páře

tenze páry i

obsah i v kapalině

PĚSTITELSKÁ PÁLENICE



parní fáze
líh?
voda?

kapalná fáze
(ovocný kvas)

Kolik gramů vodní páry musí být v 1 m³ vzduchu v koupelně (22 °C), aby se orosilo zrcadlo?

$$\log p^{sat} (\text{Pa}) = 10,23 - \frac{1750}{235 + t(^{\circ}\text{C})}$$

Výukové cíle

- orientace v pT diagramu čisté látky
- význam čar, Clapeyronova rovnice
- tenze páry, její výpočet