

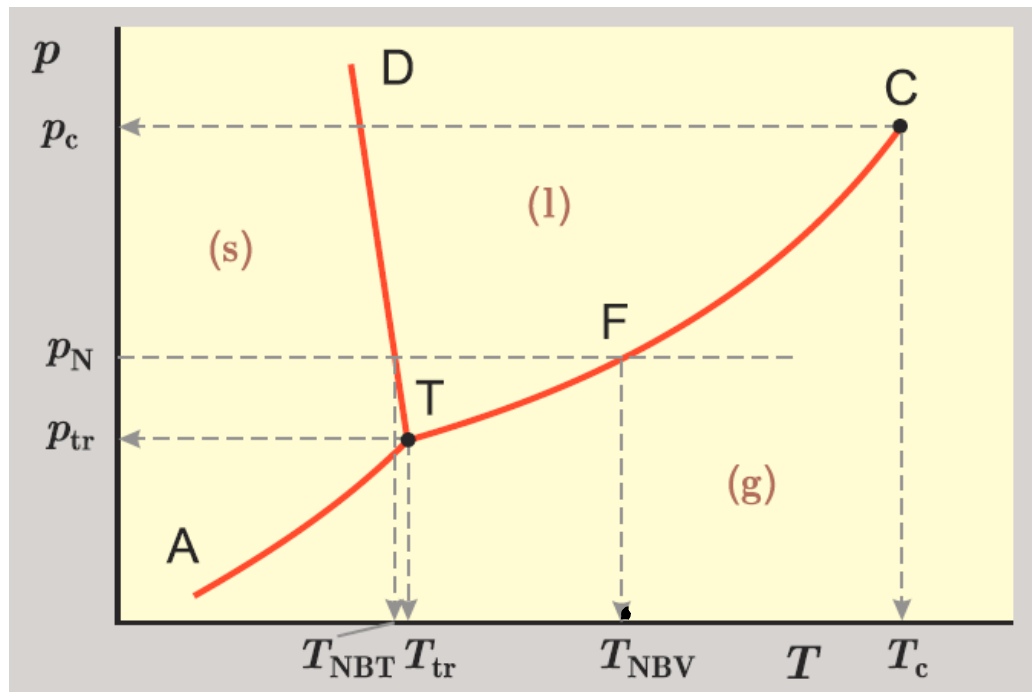
Fázové rovnováhy čistých látek

Rovnováha = Hodnoty veličin popisujících stav systému se nemění s časem
= Stav, ve kterém je systému za daných vnějších podmínek „nejlépe“

Fázová rovnováha = podmínky koexistence různých fází v heterogenním systému

Extenzivní kritérium rovnováhy: $dG = 0$ $[T, p]$ $d^2G > 0$... jedná se o **minimum**

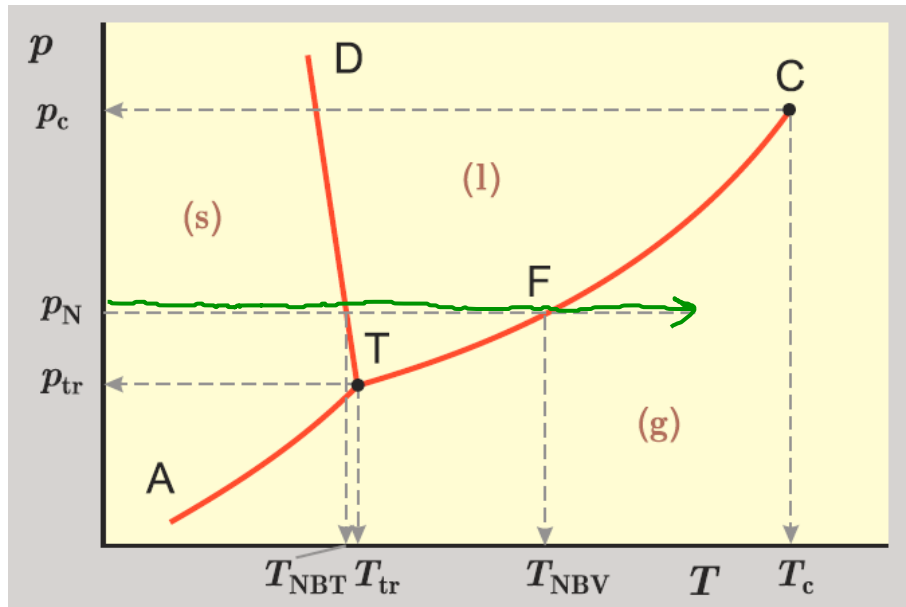
Intenzivní kritérium rovnováhy: $G_m^I = G_m^{II}$ $[T, p]$ I, II ... fáze, např. (l), (g)



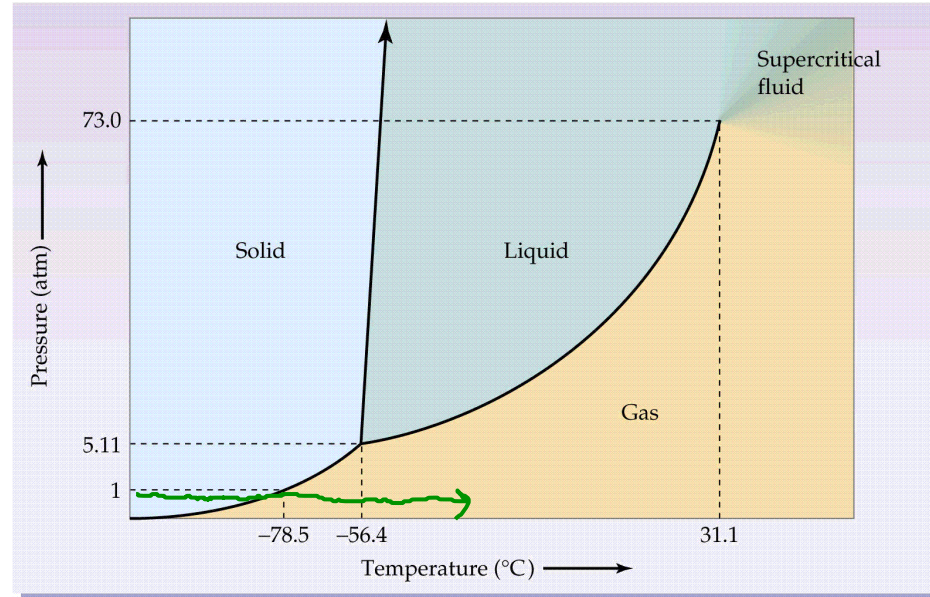
AT, DT, TC ... rovnovážné křivky mezi příslušnými fázemi

Rozdílné fázové chování vody a CO₂ při atmosférickém tlaku

Voda



Oxid uhličitý

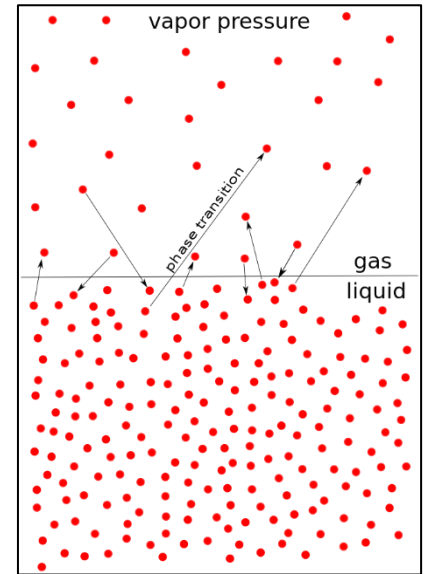


Credit: www.teamonslaught.fsnet.co.uk

Pojem tlak nasycených par (tenze par)

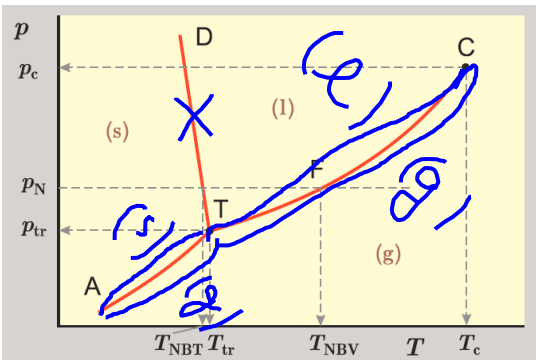
$$p^s(T) = p^{sat}(T) = p^0(T)$$

$$p_{H_2O}^s(100^\circ\text{C}) = 101,3 \text{ kPa}$$



Credit: Wikipedia

ANTOINEOVA ROV.: $\ln p^s = A - \frac{B}{T+C}$



$$\ln x = \ln 10 \cdot \log_{10} x$$

Gibbsovo fázové pravidlo: $v = k - f + 2 - C$

v ... počet stupňů volnosti (počet „volných“ proměnných, které lze nezávisle měnit, aniž by se změnil počet fází v rovnováze)

k ... počet složek v systému

f ... počet fází

C ... počet vazných podmínek ($p = \text{konst}$, $T = \text{konst}$, ...)

=> Slouží k specifikaci stavu systému

P25

10.1.1 Aplikace Gibbsova fázového pravidla

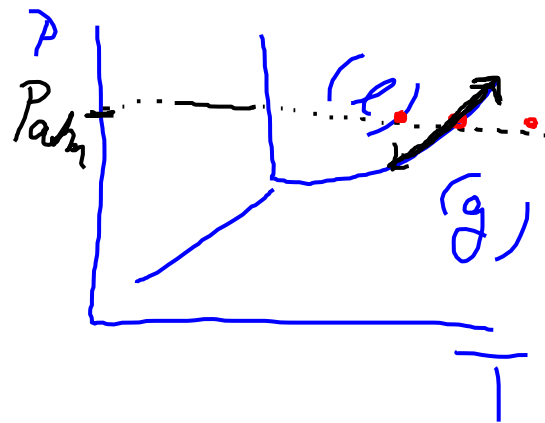
Určete, kolik stupňů volnosti mají dále uvedené systémy a stanovte proměnné, které těmto stupňům odpovídají:

a) voda (kapalná) a vodní pára za standardního atmosférického tlaku,

b) voda (kapalná) a vodní pára v rovnováze.

a) $k=1$ $f=2$ $C=1$
 $v = 1 - 2 + 2 - 1 = 0$ (T_{nbv})

b) $k=1$ $f=2$ $C=0$
 $v = 1 - 2 + 2 - 0 = 1$ (T nebo P)



Clapeyronova rovnice

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{eq} = \frac{\Delta_{FP} S}{\Delta_{FP} V} \quad \xrightarrow[\Delta S = \frac{\Delta H}{T}]{[P]}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{FP} H}{T \Delta_{FP} V}$$

↓ integrovať

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta_{FP} H}{\Delta_{FP} V} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Pochází to z intenzivního kritéria rovnováhy: $G_m^I = G_m^{II} \quad [T, p]$

10.2.1 Aplikace Clapeyronovy rovnice

Normální teplota tání rtuti je $-38,87^\circ\text{C}$. Za této teploty je hustota její kapalně fáze $13,6537\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a tuhé fáze $14,2572\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Entalpie tání má hodnotu $11,63\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Předpokládejte, že všechny udané hodnoty (mimo teplotu tání) jsou nezávislé na tlaku a teplotě a vypočítejte:

a) teplotu tání rtuti za tlaku 20 MPa,

$$T_{\text{NB T}} = T_1 = 273,15 - 38,87 = 234,28\text{ K}$$

$$T_2 = ?$$

$$P_1 = P_2 = 101,3\text{ kPa}$$

$$P_2 = 20\text{ MPa}$$

$$\Delta_t H_{\text{sp}} = 11,63\text{ J}\cdot\text{g}^{-1} = 11,63 \cdot 10^3\text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$V_{\text{sp}} = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$$

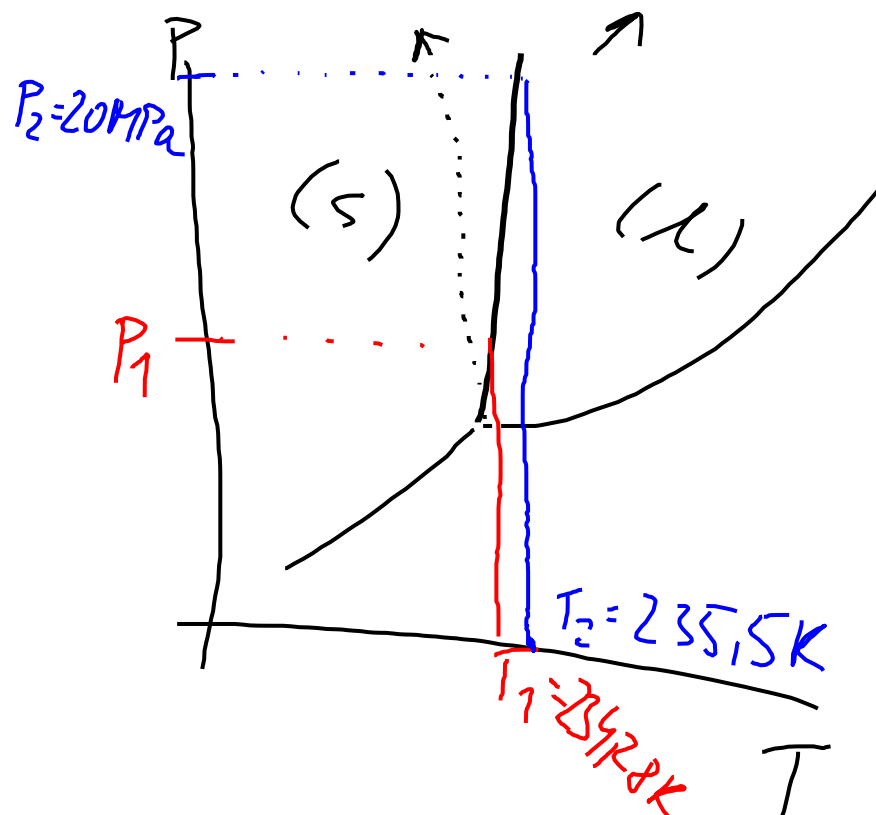
$$\Delta V_{\text{sp}} = V_{\text{sp}}^{(\text{l})} - V_{\text{sp}}^{(\text{s})} = \frac{1}{\rho^{(\text{l})}} - \frac{1}{\rho^{(\text{s})}} = 3,1 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1} = 3,1 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\begin{aligned} P_2 - P_1 &= \frac{\Delta_t H}{\Delta_t V} \ln \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow T_2 = T_1 \exp \left[(P_2 - P_1) \frac{\Delta V_{\text{sp}}}{\Delta H_{\text{sp}}} \right] = \\ &= 234,28 \cdot \exp \left[(20 \cdot 10^6 - 101,3 \cdot 10^3) \frac{3,1 \cdot 10^{-6}}{11,63 \cdot 10^3} \right] = 235,52\text{ K} \end{aligned}$$

10.2.1 Aplikace Clapeyronovy rovnice

Normální teplota tání rtuti je $-38,87^\circ\text{C}$. Za této teploty je hustota její kapalně fáze $13,6537\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a tuhé fáze $14,2572\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Entalpie tání má hodnotu $11,63\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Předpokládejte, že všechny udané hodnoty (mimo teplotu tání) jsou nezávislé na tlaku a teplotě a vypočítejte:

- a) teplotu tání rtuti za tlaku 20 MPa, b) hodnoty ΔS a ΔG odpovídající ztuhnutí 1 g kapalně rtuti při teplotě $-38,87^\circ\text{C}$ a normálním tlaku.



b)

$$G_m^{(s)} = G_m^{(l)}$$

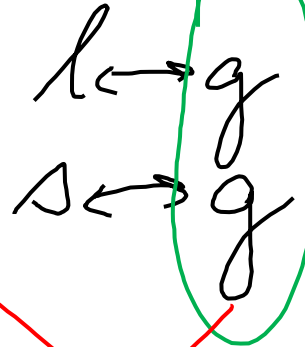
...musí být splněno v rovnováze, proto $\Delta_{\text{tuhn}} G_m = G_m(s) - G_m(l) = 0$

Clausiova-Clapeyronova rovnice

Vycházíme z Clapeyronovy rovnice:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{fáz.rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{fáz}} H_m}{T \Delta_{\text{fáz}} V_m}$$

→ přechody



$$\Delta V_m = V_m^{(g)} - \cancel{V_m^{(l)}} \approx V_m^{(g)} = \frac{RT}{P}$$

$V_m^{(g)} \gg V_m^{(l)}$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} P \Rightarrow \int \frac{dP}{P} = \int \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Tlak nasycených par diethyletheru při 273,15 K je 24,7 kPa a jeho střední výparná entalpie mezi teplotami 273 a 310 K má hodnotu 29 kJ/mol. Vypočítejte z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice tlak nasycených par diethyletheru při 306 K.

$$\begin{array}{lcl}
 T_1 = 273,15 \text{ K} & \Delta_{\text{vap}} H_m = 29 \text{ kJ/mol} & T_2 = 306 \text{ K} \\
 P_1^s = 24,7 \text{ kPa} & \xrightarrow{\text{C-C}} & P_2^s = ?
 \end{array}$$

$$\text{C-C: } \ln \frac{P_2^s}{P_1^s} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

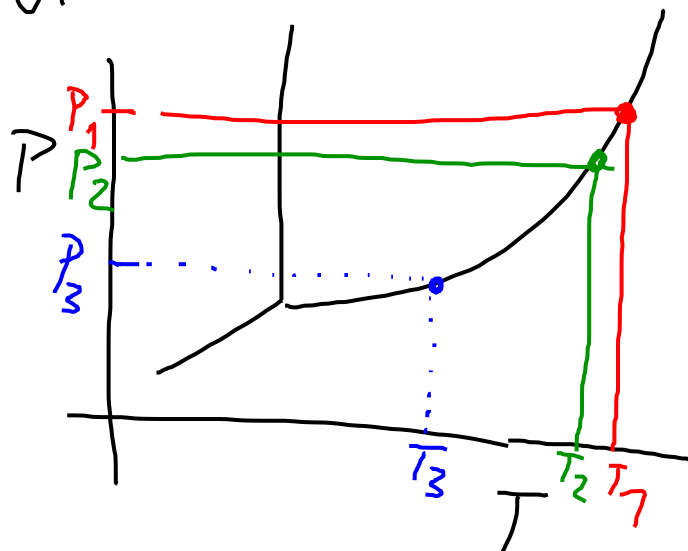
$$P_2^s = P_1^s \exp \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

$$P_2^s = 24,7 \cdot \exp \left[\frac{29 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{273,15} - \frac{1}{306} \right) \right] = 97,3 \text{ kPa}$$

P28

Normální teplota varu vody je 100 °C. Za tlaku 80 kPa je teplota varu vody rovna 93,45 °C. Pomocí Clausiovy-Clapeyronovy rovnice odhadněte teplotu varu vody na vrcholu Mount Everestu, kde je atmosferický tlak 26 kPa.

$$\Delta v g' P H_m = z$$



$$P_1 = 101,3 \text{ kPa}$$

$$T_1 = 373,15 \text{ K}$$

$$P_2 = 80 \text{ kPa}$$

$$T_2 = 366,6 \text{ K}$$

$$P_3 = 26 \text{ kPa}$$

$$T_3 = ?$$

$$\left. \begin{array}{l} T_1, P_1^s \\ T_2, P_2^s \end{array} \right\} \xrightarrow{C-C} \Delta v g' P H_m \xrightarrow[\begin{array}{l} T_2, P_2^s \end{array}]{C-C} T_3, P_3^s$$

Normální teplota varu vody je 100 °C. Za tlaku 80 kPa je teplota varu vody rovna 93,45 °C. Pomocí Clausiovy-Clapeyronovy rovnice odhadněte teplotu varu vody na vrcholu Mount Everestu, kde je atmosferický tlak 26 kPa.

$$1. \quad \Delta_{\text{vy}^1\text{p}} H_m = \left(\ln \frac{P_2^s}{P_1^s} \right) R \left(\frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right) = 40,99 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$2. \quad \ln \frac{P_3^s}{P_2^s} = \frac{\Delta_{\text{vy}^1\text{p}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right) \quad T_3 = 65,2^\circ\text{C}$$

Relativní vlhkost vzduchu Φ + Antoineova rovnice

$$\Phi = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^s(T)}$$

P29 Vypočítejte molární zlomek vody ve vzduchu o $t = 10^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti 90%.

Antoine rov. pro H_2O : $\log_{10} P_{H_2O}^s = A - \frac{B}{C+t} \quad [kPa, ^\circ C]$

$$\begin{aligned} A &= 7,19621 \\ B &= 1730,63 \\ C &= 233,426 \end{aligned}$$

$$P_{H_2O}^s = 10^{\left(A - \frac{B}{C+t}\right)} = 1,221 \text{ kPa}$$

$$\Phi = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^s} = 0,90 \Rightarrow P_{H_2O} = \Phi P_{H_2O}^s = 0,90 \cdot 1,221 = 1,099 \text{ kPa}$$

$$P_i = X_i P \Rightarrow X_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{ATM}} = 1,08 \%$$

Clapeyronova vs. Clausiova-Clapeyronova rovnice

Clapeyron

- Naprosto exaktní, žádné zjednodušení
- Pro všechny typy fázových přechodů

Základní (diferenciální)
tvary:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{FP} H_m}{T \Delta_{FP} V_m}$$

Integrované tvary:

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{FP} H_m}{\Delta_{FP} V_m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Clausius-Clapeyron

- Vychází z Clapeyronovy rovnice;
 $V_m(g) \gg V_m(l)$, $V_m(g) = RT/p$
- Jen pro přechody $l-g$ a $s-g$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Typy příkladů:

- Známe T_1 , p_1 , $\Delta_{FP} H_m$ a T_2 (nebo p_2) $\rightarrow$ počítáme p_2 (nebo T_2)
- Známe T_1 , p_1 , T_2 , p_2 $\rightarrow$ počítáme $\Delta_{FP} H_m$

Antoineova rovnice pro tlak nasycených par: $\ln p^s = A - \frac{B}{T + C}$