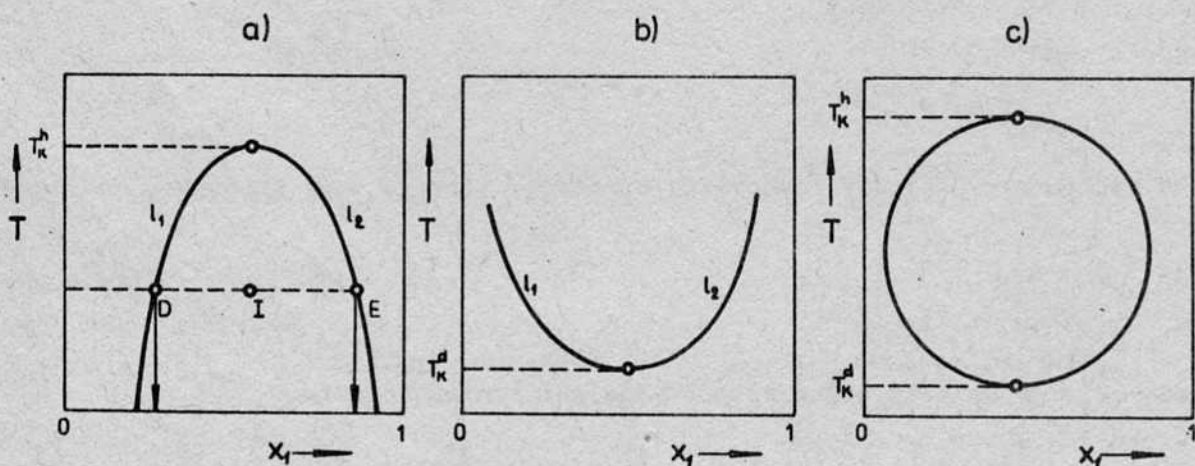


11. Fázová rovnováha kondenzovaných sústav

Pod kondenzovanou sústavou rozumieme sústavu, v ktorej nie je prítomná plynná fáza alebo ju pri opise zanedbávame. Vplyv tlaku na rovnováhu kvapalných a tuhých fáz je prakticky zanedbateľný a preto pri kondenzovaných sústavách sledujeme závislosť zmeny teploty od zloženia pri konštantnom tlaku.

11.1 FÁZOVÁ ROVNOVÁHA KVAPALINA - KVAPALINA V DVOJZLOŽKOVEJ SÚSTAVE

Najprv sa budeme zaoberať rovnováhou dvojzložkovej sústavy, ktorá sa skladá zo zložky 1 a 2.



Obr. 11.1

Izobarické fázové diagramy kvapalných sústav
a) sústava s hornou kritickou teplotou,
b) sústava s dolnou kritickou teplotou,
c) sústava s dolnou i hornou kritickou teplotou

Na obr. 11.1 sú rovnovážne čiary, tzv. krivky odmiešania, v ktorých sa kvapalné zložky za určitých podmienok obmedzene miešajú. Plocha medzi rovnovážnymi čiarami l_1 a l_2 udáva prítomnosť dvoch nemiešateľných fáz. Fáza l_1 je nasýtený roztok zložky 1 v zložke 2 a fáza l_2 je nasýtený roztok zložky 2 v zložke 1. Zloženie týchto tzv. konjugovaných fáz sa pri konštantnej teplote nemení. Zmenou pomeru obidvoch zložiek sa mení len množstvo konjugovaných fáz. Zloženie týchto fáz pri konštantnej teplote T je

dané bodmi D a E (vzájomný pomer množstiev fáz možno určiť podľa pákového pravidla).

Plocha mimo uvedenú oblasť predstavuje jednofázovú homogénnu sústavu, ktorá sa vyznačuje tým, že kvapaliny sú navzájom dokonale rozpustné, t.j. vytvárajú homogénnu roztok zložiek 1 a 2. Extrémom týchto rovnovážnych kriviek sú teploty, pri ktorých je zloženie dvoch konjugovaných fáz rovnaké. Napr. ak je teplota sústavy vyššia ako táto tzv. horná kritická teplota rozpúšťania T_k^h (obr. 11.1a, sústava anilín - voda), nastane vzájomné rozpustenie zložiek a vznikne homogénna kvapalná fáza.

Iné kvapalné sústavy (napr. dietylamín - voda) sú charakteristické tým, že na ich fázových diagramoch je tzv. dolná kritická teplota rozpúšťania T_k^d (obr. 11.1b). To znamená, že heterogénna kvapalná sústava sa zmení na homogénnu roztok znížením teploty sústavy pod kritickú teplotu.

Okrem týchto dvoch prípadov existujú aj sústavy, v ktorých rovnovážna krivka je uzavretá a vykazuje maximum i minimum, t.j. existuje tak horná, ako aj dolná kritická teplota rozpúšťania. Takýmto prípadom je sústava nikotín - voda, ktorá je vyznačená na obr. 11.1c.

Vzhľadom na to, že vplyv tlaku na fázovú rovnováhu kvapalných sústav je prakticky zanedbateľný, izobarické fázové diagramy kondenzovaných sústav pri rôznych tlakoch sú prakticky rovnaké. Z tohto dôvodu izotermický diagram pre tieto sústavy nemá význam, pretože tlak nie je veličinou, ktorá určuje stav sústavy. Gibbsovo fázové pravidlo má v tomto prípade tvar

$$v = k - f + 1 \quad (11.1-1)$$

Z neho vyplýva, že grafickým znázornením dvojfázovej jednofázovej sústavy je plocha, pretože stupeň voľnosti $v = 2$.

Pri dvojfázovej sústave je to krivka (napr. l_1, l_2), pretože $v = 1$. Trojfázová sústava má nulový stupeň voľnosti, $v = 0$ a preto je v diagrame znázornená bodom, čo znamená, že ku grafickému znázorneniu fázovej rovnováhy kvapalnej dvojfázovej sústavy stačí plošný a nie priestorový fázový diagram.

Pri rovnováhe dvoch kvapalných fáz platí rovnako ako v predchádzajúcich prípadoch intenzitná podmienka rovnováhy, podľa ktorej v rovnováhe je rovnosť chemických potenciálov, prípadne fugacít jednotlivých zložiek

$$\mu_i^{l_1} = \mu_i^{l_2} \quad (11.1-2)$$

prípadne

$$f_i^{l_1} = f_i^{l_2} \quad (11.1-3)$$

Zavedením aktivít podľa rovnice (8.5-7) dostaneme

$$f_i^{l_1} = f_i^{o(l_1)} \cdot a_i^{l_1} = f_i^{o(l_1)} \cdot \gamma_i^{l_1} \cdot x_i \quad (11.1-4)$$

a

$$f_i^{l_2} = f_i^{o(l_2)} \cdot \gamma_i^{l_2} \cdot x_i \quad (11.1-5)$$

Pre rovnováhu kvapalina - kvapalina sa za štandardný stav volí čistá kvapalná zložka pri tlaku a teplote sústavy, t.j. pre určitú zložku je rovnaká v oboch fázach, teda

$$f_i^{o(l_1)} = f_i^{o(l_2)} \quad (11.1-6)$$

Ak dosadíme do rovnice (11.1-3) za fugacity zložiek ich vyjadrenia z rovníc (11.1-4) a (11.1-5), dostaneme základný vzťah, ktorý vyjadruje rovnováhu kvapalina - kvapalina

$$\gamma_i^{l_1} \cdot x_i^{l_1} = \gamma_i^{l_2} \cdot x_i^{l_2} \quad (11.1-7)$$

Podmienky pri vzniku dvoch kvapalných fáz z čistých kvapalín 1, 2 budeme vyšetrovať za predpokladu, že binárna sústava je symetrická. V takomto prípade zmenu aktivitných koeficientov jednotlivých zložiek možno vyjadriť rovnicami (10.5-19a) a (10.5-19b) (konštanta $a = b$)

$$\left(\frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} = RT \cdot \ln \gamma_1 = ax_2^2$$

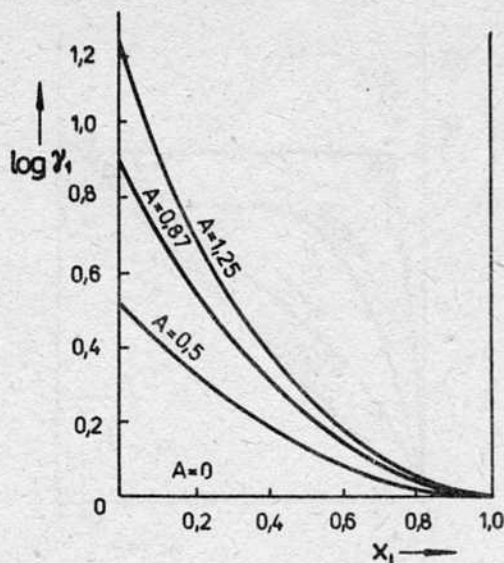
a

$$\left(\frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} = RT \cdot \ln \gamma_2 = ax_1^2$$

Tieto rovnice pre ďalšie použitie prepíšeme do tvaru

$$\frac{1}{2,303 RT} \left(\frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_1} \right)_{T,P,x_2} = \log \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (11.1-8)$$

$$\frac{1}{2,303 RT} \left(\frac{\partial \Delta g^E}{\partial x_2} \right)_{T,P,x_1} = \log \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (11.1-9)$$



Obr. 11.2

Grafická závislosť rovnice (11.1-8) pre rôzne hodnoty A

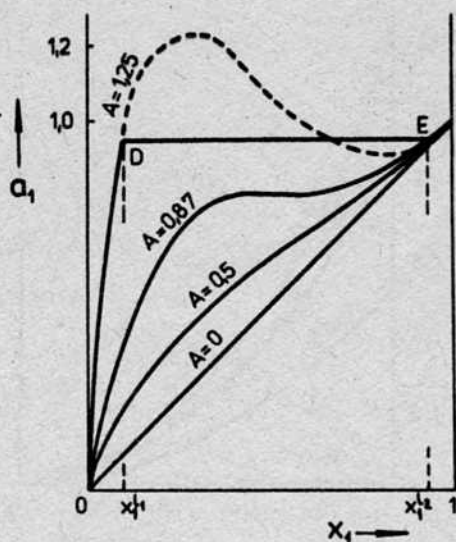
Priebeh tejto závislosti pre zložku 1 je graficky znázornený na obr. 11.2, a to pre hodnoty $A = 0$ (ideálny roztok), $A = 0,5$ (reálny roztok s dokonale rozpustenými zložkami 1, 2), $A = 0,57$ (roztok pri kritickej rozpúšťacej teplote, napr. T_k^h) a pri $A = 1,25$ (roztok, v ktorom sa tvoria dve kvapalné fázy v určitej koncentračnej oblasti).

Na obr. 11.3 je pre tie isté systavy znázornená závislosť zmeny aktivity zložky 1 od jej zloženia, t.j. $a_1 = f(x_1)$. Rovnice jednotlivých kriviek dostaneme z rovnice (11.1-8) ak za aktivný koeficient dosadíme $\gamma_1 = a_1/x_1$

$$\log \frac{a_1}{x_1} = Ax_2^2$$

$$a_1 = x_1 \cdot 10^{Ax_2^2} = x_1 \cdot \exp(2,303 Ax_2^2) \quad (11.1-10)$$

Z obrázku vidieť, že pre dokonale rozpustné systavy nemá krivka $a_1 = f(x_1)$ lokálny extrém. Systava pri kritickej rozpúšťacej teplote (pre $A = 0,87$) vykazuje na krivke $a_1 = f(x_1)$ inflexný bod, ktorý pre symetrickú kvapalinu je pre $x_1 = x_2 = 0,5$. Pre kvapaliny vzájomne čiastočne rozpustné ($A > 0,87$) krivka $a_1 = f(x_1)$ má dva extrémny (napr. čiarkovaná čiara pre $A = 1,25$), ktoré sú hypotetické, pretože v reálnej kvapaline sa vytvoria dve nemiešateľné fázy, ktorých zloženie $x_1^{1,1}$ a $x_1^{1,2}$ je dané bodmi D, E a aktivita zložky 1 v oboch fázach je rovnaká v zhode s rovnicami (11.1-7). Závislosť aktivity medzi bodmi D - E, t.j. v heterogénnej oblasti je priamka, ktorá je rovnobežná s osou x.



Obr. 11.3

Závislosť zmeny aktivity zložky 1 od zloženia sústavy

Ak možno správanie sa sústavy vyjadriť rovnicami (11.1-8) a (11.1-9), je zrejmé, že hodnotu konštanty A možno považovať za kritérium rozpustnosti zložiek 1,2. Čím väčšia je hodnota A , tým je menšia rozpustnosť dvoch kvapalín. Napr. v tab. 11.1 sú uvedené rozpustnosti zložky 1 v zložke 2 (vyjadrené ako $x_1^1 = \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right)^{1_1}$) pre symetrické sústavy pri rôznych hodnotách konštanty A .

Mieru rozpustnosti zložiek určujú aj limitné aktivitné koeficienty zložiek γ_1^∞ . Ak je táto hodnota menšia ako 6 - 7, býva spravidla dokonalá rozpustnosť kvapalín. Pri $\gamma_1^\infty > 10$ je vzájomná rozpustnosť zložiek takmer vždy iba čiastočná, t.j. kvapaliny sa v rovnováhe rozdelia na dve kvapalné fázy.

Pri veľmi malých vzájomných rozpustnostiach jedna z rovnovážnych fáz obsahuje iba veľmi malé množstvo a druhá fáza takmer 100 % zložky 1. Z podmienky rovnováhy (11.1-7) pri veľmi malej rozpustnosti zložky 1 vyplýva

$$\gamma_1^{1_1} = \frac{1}{x_1^1} \gamma_1^{1_2} \cdot x_1^{1_2} \quad (11.1-11)$$

Pre $x_1^{1_2} \rightarrow 1$ je $\gamma_1^{1_2} = 1$. Hodnota rozpustnosti $x_1^1 \rightarrow 0$ a preto aktivitný koeficient zložky 1 vo fáze (1) sa blíži k limitnému aktivitnému koeficientu γ_1^∞ , t.j.

$$\gamma_1^{1_1} \approx \frac{1}{x_1^1} \approx \gamma_1^\infty \quad (11.1-12)$$

To znamená, že pri veľmi malých rozpustnostiach sa limitný aktivitný koeficient rozpustenej zložky približne rovná prevrátenej hodnote rozpustnosti.

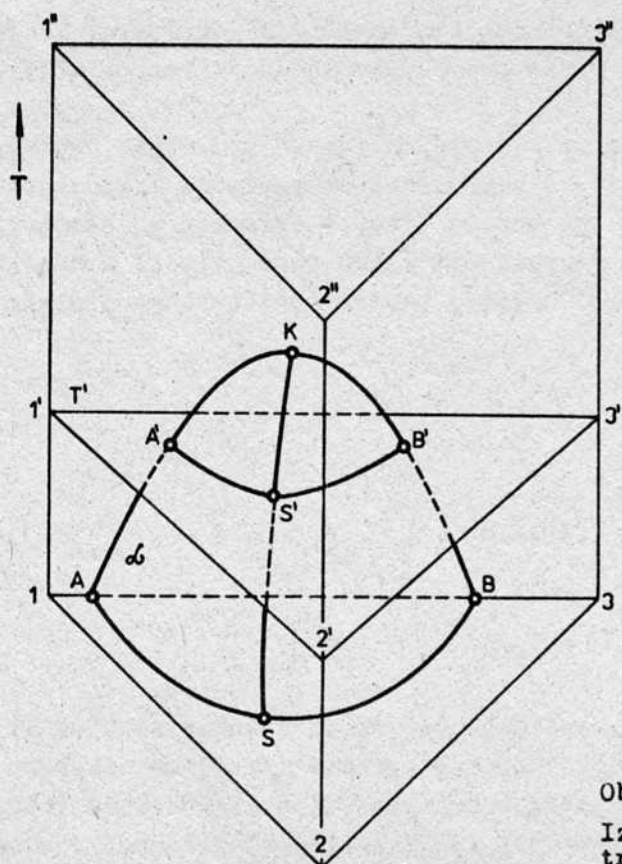
Vplyv teploty na rozpustnosť zložiek v kvapalných fázach pre rôzne sústavy je na obr. 11.1. Vo väčšine prípadov so zvyšujúcou sa teplotou rozpustnosť kvapalín stúpa (pozri obr. 11.1a). Ako sme už uviedli existujú aj sústavy, pri ktorých so zvyšujúcou teplotou rozpustnosť klesá (obr. 11.1b) a sústavy, pri ktorých sa rozpustnosť zvyšuje od určitej teploty pri zvyšovaní alebo znižovaní teploty sústavy.

11.2 FÁZOVÁ ROVNOVÁHA KVAPALINA - KVAPALINA TROJZLOŽKOVEJ SÚSTAVY

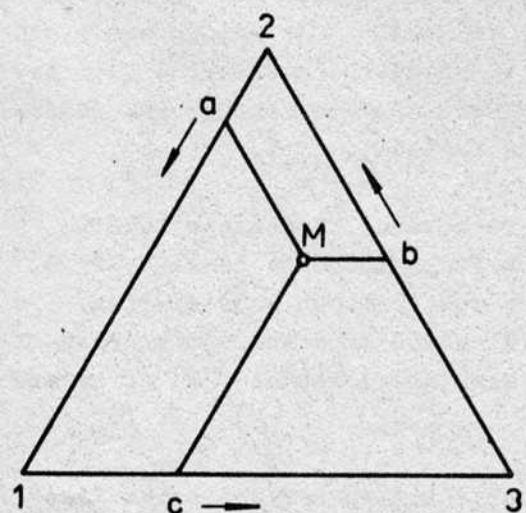
Grafické znázornenie trojzložkovej kondenzovanej sústavy možno uskutočniť v trojrozmernom diagrame. Príklad takéhoto izobarického fázového diagramu je na obr. 11.4. Vrcholy základne trojbokého hranola predstavujú čisté kvapaliny - zložky 1, 2, 3. Strany trojuholníka (základne) predstavujú dvojjzložkovú sústavu a plocha trojuholníka znázorňuje rôzne stavy trojzložkovej sústavy. Zvislá os diagramu predstavuje teplotu sústavy. Z uvedeného vyplýva, že krivka AKB ležiaca v rovine 1, 3, 3'', 1'' znázorňuje fázovú rovnováhu dvojjzložkovej sústavy, v ktorej zložky 1, 3 sú obmedzené miešateľné a sústava má hornú kritickú rozpúšťaciu teplotu. Krivka ASB znázorňuje rovnovážne zloženie sústavy pri teplote, ktorá prislúcha rovine 1, 2, 3.

Zakrivená priestorová plocha α predstavuje rovnovážne zloženie a teplotu dvoch nemiešateľných kvapalných konjugovaných fáz s tromi zložkami 1, 2, 3. Priestor nad plochou α predstavuje homogénny roztok troch zložiek (tzn. zložky sú vzájomne dokonale rozpustné). Priestor pod priestorovou krivkou α predstavuje dvojfázovú sústavu, ktorej zloženie, napr. teplota T' je určená rovnovážnou krivkou A'S'B'.

Ak je v trojzložkovej sústave okrem tlaku konštantná aj teplota potom fázovú rovnováhu kvapalina - kvapalina možno znázorniť plošným tzv. Gibbsovým diagramom (obr. 11.5). Každý bod, ktorý leží vo vnútri trojuholníka predstavuje zloženie trojzložkovej sústavy. Súradnica, ktorá udáva obsah jednej zo zložiek je rovnobežná so stranou ležiacou oproti vrcholu zodpovedajúcemu čistej uvažovanej zložke. Bod M na obr. 11.5 predstavuje trojzložkový roztok, ktorého obsah zložky 1 je daný úsečkou 2a, obsah zložky 2 je daný úsečkou 3b a obsah zložky 3 predstavuje úsečka 1c.

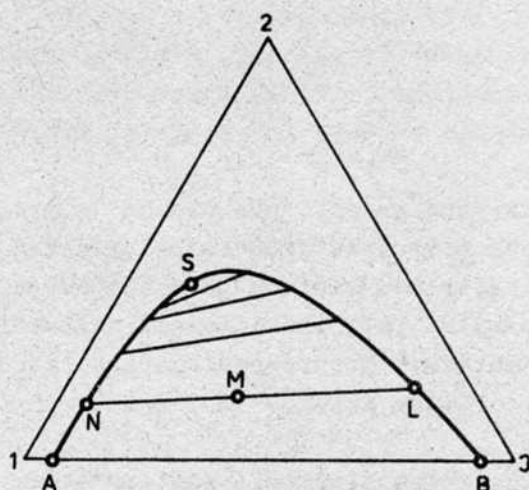


Obr. 11.4
Izobarický fázový diagram
trojzložkovej sústavy



Obr. 11.5

Grafické zobrazenie loženia
trojzložkovej sústavy

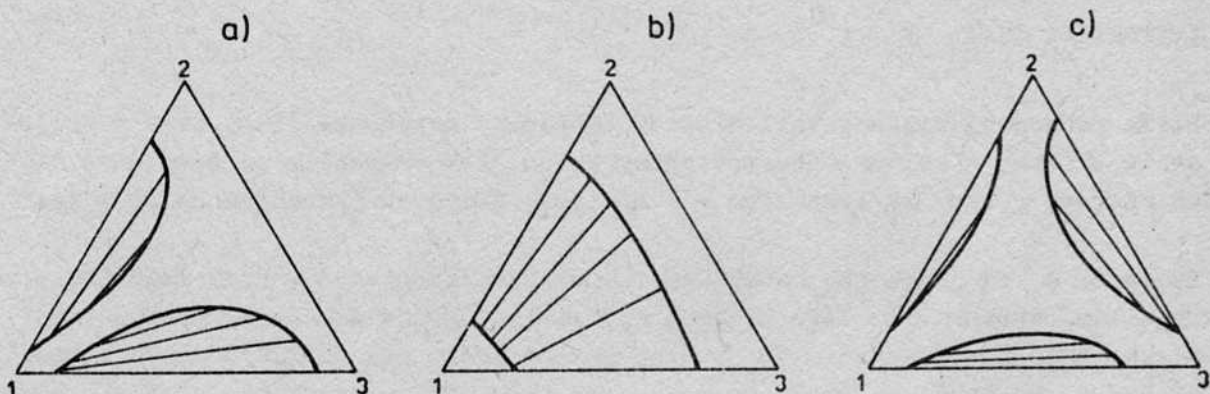


Obr. 11.6

Trojzložkový rovnovážny
diagram kvapalnej sústavy

Na obr. 11.6 je znázornená trojzložková kvapalná sústava, v ktorej zložky 1 a 3 sú vzájomne obmedzene miešateľné v kvapalnej fáze. Táto sústava je najjednoduchším a najbežnejším prípadom rovnováhy kvapalina - kvapalina v trojzložkovej sústave.

Krivka rozpustnosti (krivka odmiešania), tzv. binodálna krivka ASB rozdeľuje trojzložkovú sústavu na homogénnu a heterogénnu oblasť. Nad binodálou je homogénny trojzložkový roztok kvapaliny, a pod ňou heterogénna oblasť dvoch nemiešateľných fáz, ktoré tvoria nasýtené roztoky dvoch tzv. konjugovaných fáz. Zloženie týchto fáz v rovnováhe udáva binodálna krivka AS pre jednu fázu a SB pre druhú fázu. Napr. ľubovoľná trojzložková zmes, ktorej celkové zloženie je dané bodom M, tvorí za danej teploty a tlaku dve kvapalné nemiešateľné fázy, ktorých zloženie je dané bodom L a N na binodálnej krivke. Spojnicou bodov L a N je spojovacia priamka tzv. konóda. Na obr. 11.6 sú vyznačené i ďalšie spojovacie priamky, z ktorých vidieť, že so zvyšujúcou sa koncentráciou dokonale miešateľnej zložky 2 sa zloženia kvapalných fáz k sebe blížia a v spojovacom bode S navzájom splývajú.



Obr. 11.7

Rôzne typy rovnovážnych diagramov trojzložkovej kvapalnej sústavy

a) sústava s dvoma heterogénnymi oblasťami, b) splývajúce oblasti obmedzenej miešateľnosti do jednej oblasti, c) sústava s tromi heterogénnymi oblasťami

Na obr. 11.7 sú znázornené ďalšie typy trojzložkových sústav s viac ako dvoma kvapalnými fázami. V sústave a sú oddelené dve heterogénne oblasti. V sústave b splývajú oblasti obmedzenej miešateľnosti do jednej oblasti. Prípád c znázorňuje sústavu, v ktorej sú už tri oddelené heterogénne oblasti.

Rovnováha kvapalina - kvapalina je základom kvapalinovej extrakcie. Extrakciou možno rozdeľovať kvapalné zmesi využívajúc skutočnosť, že rovnovážne zloženie nasýtených kvapalných fáz (ktoré sa medzi sebou nemiešajú a preto ich možno mechanicky vzájomne oddeliť) je rôzne. Preto je z praktického hľadiska veľmi dôležitá vzájomná závislosť rovnovážnych zložení kvapalných fáz v trojzložkovej sústave.

Pri kvapalinovej extrakcii je zvykom jednotlivé zložky trojzložkovej sústavy označovať nasledovne:

1. pôvodné rozpúšťadlo (neextrahovaná zložka),
2. extrahovaná zložka, ktorú chceme extrakciou oddeliť od pôvodného rozpúšťadla,
3. selektívne rozpúšťadlo - extrahovadlo, v ktorom sa extrahovaná zložka dobre rozpúšťa.

Kvapalnú fázu pod binodálnou krivkou bohatú na neextrahovanú zložku 1 nazývame fázou rafinátovou a fázu bohatú na extrahovadlo nazývame extraktom. Pre mólové zlomky a aktivitné koeficienty zložiek použijeme nasledujúce označenie

rafinátová fáza x_i, γ_i^R

extraktová fáza y_i, γ_i^E

Podľa vzájomnej rozpustnosti zložiek binodálna krivka má rôzny tvar a spojovacie priamky - konódy môžu mať rôzny sklon. Pre extrakciu sú zaujímavé štyri sústavy rovnováhy kvapalina - kvapalina, ktoré sú vyznačené na obr. 11.8.

Sústava a má jeden pár čiastočne rozpustných zložiek a konódy majú pozitívny sklon. Extraktová vetva binodálnej krivky (SB) je dlhšia ako rafinátová vetva (AS). Spojovací bod S pritom nemusí ležať pri maximálnej koncentrácii zložky 2. Sústava b a c má jeden pár čiastočne rozpustných zložiek, avšak konódy sústavy b majú negatívny sklon, kým konódy sústavy c majú menlivý sklon. Sústavy a až c sú sústavy s uzavretou binodálnou krivkou. Sústava d má dva páry čiastočne rozpustných zložiek. Konódy v takejto sústave majú vždy negatívny sklon. Binodálna krivka pozostáva z dvoch častí. Je to tzv. sústava s otvorenou binodálnou krivkou.

Rozdeľovanie kvapalných zmesí extrakciou je charakterizované rozdeľovacím koeficientom K_1 a selektivitou rozpúšťadla β .

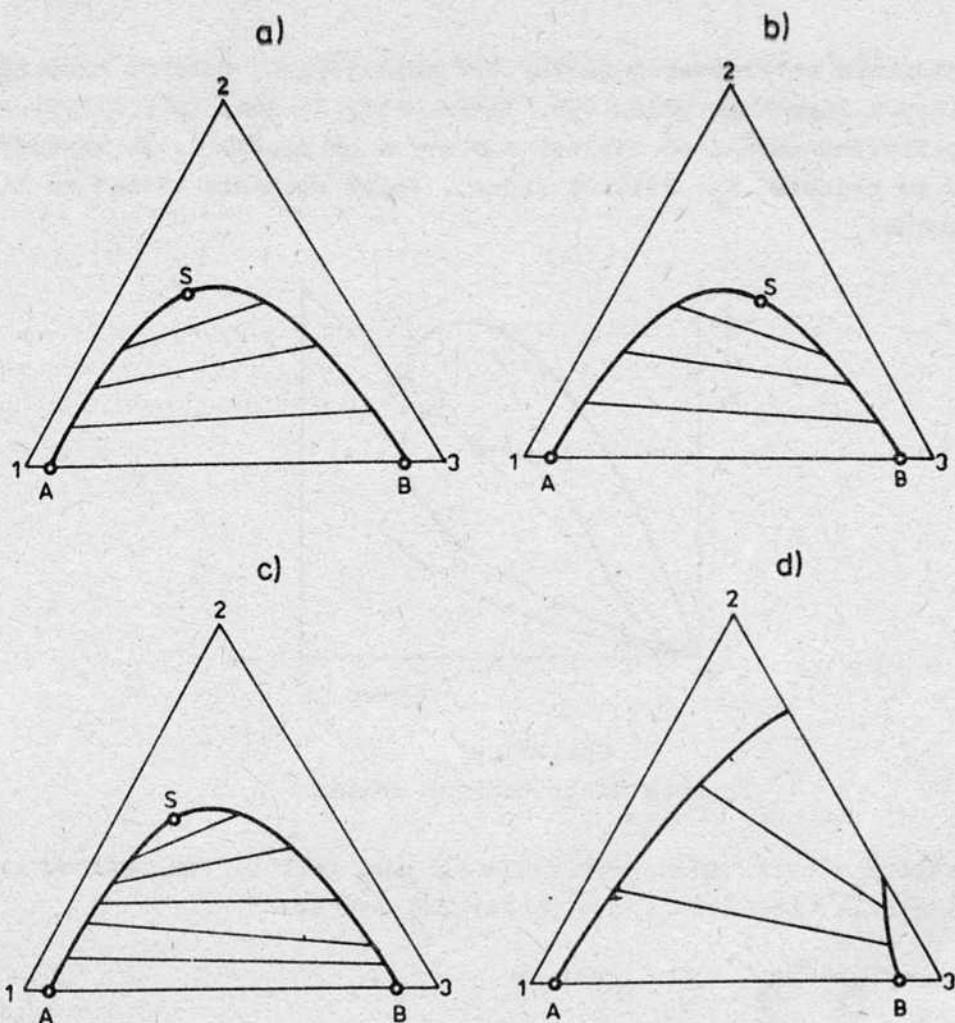
Rozdeľovací koeficient extrahovanej zložky 2 je daný rovnicou

$$K_2 = \frac{y_2}{x_2}$$

Ak vyjadríme mólový zlomok extrahovanej zložky v extraktovej a rafinátovej fáze pomocou aktivít

$$a_2^E = \gamma_2^E \cdot y_2 \quad (11.2-1)$$

$$a_2^R = \gamma_2^R \cdot x_2 \quad (11.2-2)$$



Obr. 11.8

Trojzložkové rovnovážne diagramy kvapalina - kvapalina
 a) sústava s uzavretou binodálnou krivkou s pozitívnym sklonom konod, b) sústava s uzavretou binodálnou krivkou s negatívnym sklonom konod, c) solutropická sústava, d) sústava s otvorenou binodálnou krivkou

a zohľadníme intenzitné kritérium fázovej rovnováhy, t.j.

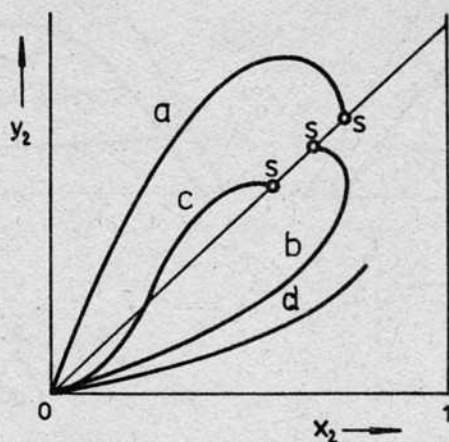
$$\gamma_2^E y_2 = \gamma_2^R x_2 \quad (11.2-3)$$

môžeme vyjadriť rozdeľovací koeficient nasledujúcim vzťahom

$$K_2 = \frac{y_2}{x_2} = \frac{\gamma_2}{\gamma_2} = f(T, \text{zlož.}) \quad (11.2-4)$$

Rozdeľovací koeficient K_2 je mierou extrakčnej kapacity rozpúšťadla. Je jednou z dôležitých veličín, ktorá charakterizuje rozpúšťadlo pri extrakcii. Čím je jeho hodnota väčšia, tým je spotreba rozpúšťadla na jednotkové množstvo suroviny menšia.

Závislosť zloženia extrahovanej zložky 2 v extrahovanej fáze od zloženia rafinátovej fázy v rovnováhe udáva tzv. distribučný diagram (obr. 11.9). Rozdeľovací koeficient závisí od teploty sústavy a od zloženia. So zvyšujúcou sa teplotou sa hodnota K_2 blíži k jednej. Vplyv zloženia vidieť na distribučnom diagrame.



Obr. 11.9
Priebeh distribučných kriviek

Ďalšou dôležitou vlastnosťou rozpúšťadla je jeho selektivita. Mierou selektivity je súčiniteľ selektivity β (separačný faktor)

$$\beta = \frac{K_2}{K_1} = \frac{y_2}{x_2} \cdot \frac{x_1}{y_1} = \frac{\gamma_2^R}{\gamma_2^E} \cdot \frac{\gamma_1^E}{\gamma_1^R} \quad (11.2-5)$$

kde K_1 je rozdeľovací koeficient neextrahovanej zložky (pôvodného rozpúšťadla).

Súčiniteľ selektivity β je veličinou, ktorá je analogická s relatívnou prchavosťou $\alpha_{i,j}$ používanou na delenie kvapalných zmesí rektifikáciou. Extrakcia sa môže uskutočniť len vtedy, ak hodnota $\beta > 1$. Za prijateľné sa považuje spravidla také rozpúšťadlo, pre ktoré $\beta = 2$ až 3 . Súčiniteľ selektivity závisí od teploty a zloženia sústavy. So zvyšujúcou sa teplotou a spravidla aj so zvyšujúcim sa obsahom extrahovanej zložky sa súčiniteľ selektivity znižuje. V spojovacom bode S sa hodnota $\beta = 1$.

Z experimentálne nameraných údajov možno vypočítať priebeh binodálnej krivky a určiť spojovacie priamky. Za týmto účelom treba najprv vyjadriť závislosť aktivitných koeficientov jednotlivých zložiek v rafinátovej a extraktovej fáze v závislosti od zloženia. Výpočty rovnováhy kvapalina - kvapalina pre trojzložkovú sústavu vychádzajú z podmienky fázovej rovnováhy

$$a_i^R = a_i^E \quad \text{pre} \quad i = 1, 2, 3 \quad (11.2-6)$$

a iteračným výpočtom sa potom hľadajú také dvojice bodov, ktoré vyhovujú kritériu fázovej rovnováhy. Výpočet je veľmi zdĺhavý a vyžaduje použitie číslicového počítača.

Na výpočet treba poznať tvar funkcie

$$\log \gamma_i = f_i(x_1, x_2, x_3) \quad (11.2-7)$$

prípadne

$$\log a_i = \log \gamma_i x_i = f_i'(x_1, x_2, x_3) \quad (11.2-8)$$

a koeficienty týchto funkcií (parametre napr. van Laarovej rovnice) pri danej teplote. Funkcie (11.2-7) a (11.2-8) sú všeobecné a platia pre celý rozsah koncentrácie, tzn. tak pre rafinátovú, ako aj extraktovú vetvu binodálnej krivky. Zloženie rovnovážnych kvapalných fáz vypočítame pomocou nasledujúcich rovníc

$$\gamma_1^R \cdot x_1 = \gamma_1^E \cdot y_1 \quad (11.2-9)$$

$$\gamma_2^R \cdot x_2 = \gamma_2^E \cdot y_2 \quad (11.2-10)$$

$$\gamma_3^R \cdot x_3 = \gamma_3^E \cdot y_3 \quad (11.2-11)$$

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1 \quad (11.2-12)$$

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1 \quad (11.2-13)$$

Na výpočet 6 neznámych ($x_1, x_2, x_3, y_1, y_2, y_3$) máme k dispozícii 5 nezávislých rovníc. Z tohto dôvodu hodnotu jedného mólového zlomku treba zvoliť. Spravidla to býva y_2 , mólový zlomok extrahovanej zložky v extraktovom roztoku. Vzhľadom na to, že rovnice (11.2-9) až (11.2-13) sú exponenciálne, riešime ich numericky. Spôsob riešenia je opísaný v lit. [80].

11.3 FÁZOVÁ ROVNOVÁHA DVOJZLOŽKOVEJ SÚSTAVY KVAPALINA - TUHÁ LÁTKA

Fázové diagramy rovnováhy kvapalina - tuhá látka sú v podstate podobné fázovým diagramom dvojzložkových sústav kvapalina - para.

Pri rozdelení sústav kvapalina - tuhá látka sa zohľadňuje vzájomná rozpustnosť zložiek v tuhej a v kvapalnej fáze a skutočnosť, či zložky 1 a 2 medzi sebou pri určitých podmienkach chemicky reagujú alebo nereagujú.

Z tohto pohľadu možno urobiť nasledujúce rozdelenie vlastností sústav kvapalina - tuhá látka.

Vzájomná rozpustnosť zložiek v tuhom stave:

- zložky sú vzájomne nerozpustné, t.j. každá zložka v tuhom stave vytvorí samostatnú tuhú fázu,
- zložky sú vzájomne dokonale rozpustné, t.j. zložky vytvoria homogénnu tuhú fázu, tzv. zmesné kryštály,
- zložky sú vzájomne obmedzene rozpustné; zo zložiek v tuhom stave sa vytvárajú nasýtené tuhé roztoky, ktoré sú vzájomne v rovnováhe.

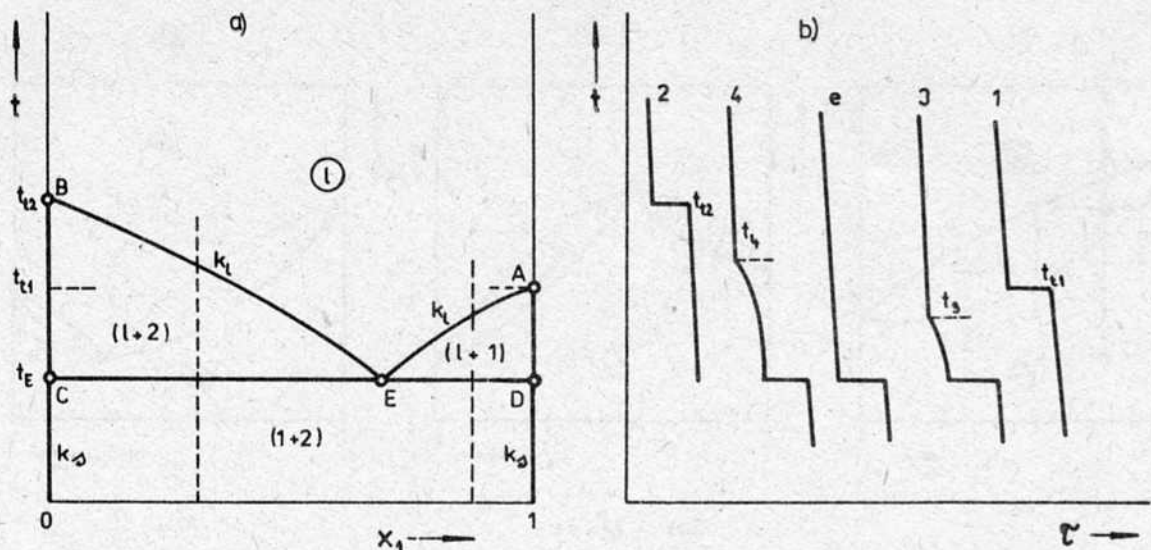
Vzájomná rozpustnosť zložiek v kvapaline:

- zložky sú vzájomne dokonale rozpustné, tzn. že vytvoria homogénny kvapalný roztok - kvapalnú fázu,
- zložky sú vzájomne dokonale nerozpustné a tvoria dve fázy,
- zložky sú obmedzene rozpustné, t.j. vytvoria nasýtené roztoky (nasýtený roztok zložky 1 v zložke 2 a nasýtený roztok zložky 2 v zložke 1), ktoré sa medzi sebou nemiešajú a tvoria dve fázy vedľa seba.

Z hľadiska chemickej reakcie zložiek v tuhom stave zložky buď nevytvoria zlúčeninu t.j. medzi sebou chemicky nereagujú, alebo vytvoria zlúčeninu t.j. chemicky reagujú.

Vzájomnou kombináciou uvedených vlastností získame základné typy dvojzložkových sústav kvapalina - tuhá látka.

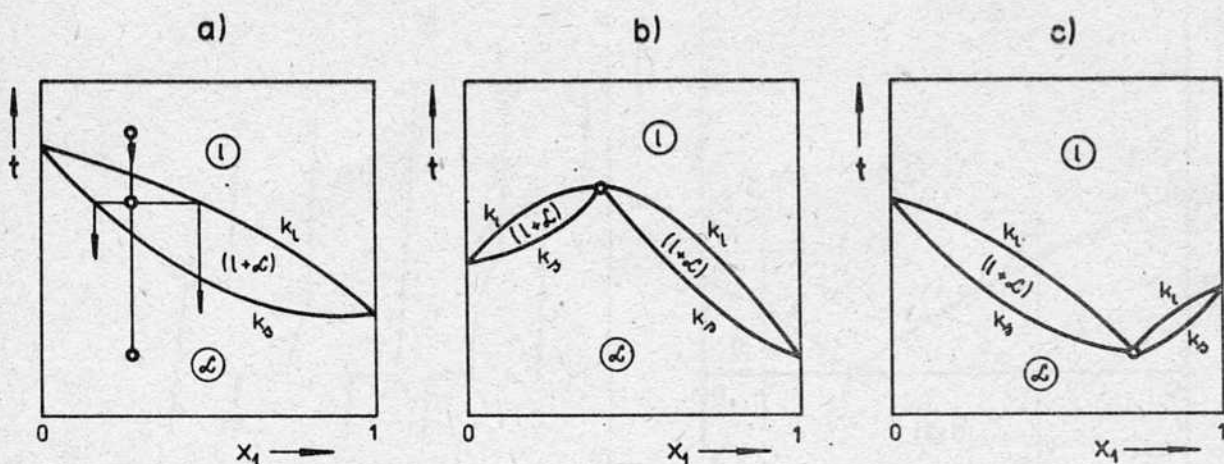
Vplyv tlaku na rovnováhu kvapalina - tuhá látka je zanedbateľný, preto sa rovnováha znázorňuje v izobarickom diagrame. Na obr. 11.10 je rovnovážny diagram sústavy, ktorej zložky v tuhej fáze sú dokonale nerozpustné, v kvapalnej fáze sú vzájomne dokonale rozpustné a zložky medzi sebou chemicky nereagujú. Krivka k_1 (krivka kryštalizácie) je rovnovážna čiara, ktorá udáva rovnováhu medzi kvapalným roztokom zložiek 1, 2 a tuhú fázu čistej zložky 1, prípadne 2 (k_1 je aj krivkou rozpustnosti kvapalných zložiek 1 a 2). Rovnovážne čiary sa pretínajú v bode E, v ktorom sú v rovnováhe tri fázy - jedna kvapalná a dve tuhé. Bod E sa nazýva eutektickým bodom. Kvapalina eutektického zloženia tuhne pri konštantnej eutektickej teplote t_E . Bodmi CED je daná úsečka tuhnutia, pod ktorou je sústava v tuhom stave. Tuhú sústavu vytvárajú dve tuhé fázy (mechanické zmesi tuhých zložiek 1, 2). Nad krivkou k_1 je homogénny kvapalný roztok zložiek 1, 2. Pod krivkou k_1 v ľavej časti diagramu je oblasť, v ktorej vedľa seba existujú dve fázy - roztok kvapaliny a čistá tuhá zložka 2 (kryštály zložky 2) a v pravej časti diagramu kvapalný roztok a čistá tuhá zložka 1 (kryštály zložky 1).



Obr. 11.10

Izobarický fázový diagram sústavy so zložkami vzájomne dokonale nerozpustnými

Uvedený diagram možno zostrojiť na základe termickej analýzy, t.j. sledovania časového priebehu teploty pri ochladzovaní kvapalného roztoku (alebo taveniny). Príslušné krivky chladnutia sú znázornené na obr. 11.10b. Krivky 1, 2 odpovedajú čistým zložkám 1, 2. Pri teplote tuhnutia čistých zložiek t_{t2} , prípadne t_{t1} začne vypadávať tuhá fáza - kryštály, pričom sa uvoľňuje teplo tuhnutia (teplo fázovej premeny) čistej zložky. Ak počas tuhnutia odvedieme celé uvoľnené teplo do zásobníka tepla (chladiča), v sústave bude konštantná teplota t_{t1} , prípadne t_{t2} , t.j. na krivkách chladnutia pri teplotách tuhnutia sa objavia vodorovné zádržné čiary, kým nestuhne celá čistá kvapalina. Krivky 3, 4 vyjadrujú časový priebeh chladnutia kvapalného roztoku obsahujúceho obe zložky. Pri ochladzovaní kvapalného roztoku na teplotu t_3 začnú z kvapaliny vypadávať kryštály zložky 1. Zlom na krivke chladnutia znamená spomalenie procesu chladnutia v dôsledku uvoľnenia skupenského tepla. Na rozdiel od chladnutia čistej látky teplota nemôže zostať konštantná, pretože v dôsledku vypadávania kryštálov látky 1 sa kvapalný roztok stáva koncentrovanejší na zložku 2. Preto sa teplota tuhnutia znižuje (po krivke k_1 v pravej časti fázového diagramu 11.10). Poklesom teploty na t_E kvapalný roztok sa stáva nasýtený aj zložkou 2. V tomto stave začne vypadávať aj tuhá fáza 2, takže v sústave sú súčasne tri fázy: kvapalný roztok zložiek 1 a 2 eutektického zloženia, tuhá fáza čistej zložky 1 a tuhá fáza čistej zložky 2. V tomto stave sústava nemá ani jeden stupeň voľnosti, $v = 0$. Počas tuhnutia eutektickej kvapalnej zmesi je teplota opäť konštantná, $[t_E]$, čo sa na krivke chladnutia prejaví ako vodorovná zádržná čiara až dovtedy, kým celé autektikum nestuhne. Ďalším odoberaním tepla zo sústavy sa nezmení zloženie sústavy (vedľa seba sú dve tuhé fázy, čistá tuhá fáza zložky 1 a zložky 2), ale znižuje sa teplota sústavy.



Obr. 11.11

Rovnovážne diagramy dvojzložkovej sústavy kvapalina - tuhá látka so vzájomne dokonale rozpustnými zložkami v kvapalnej i v tuhej fáze

a) sústava bez extrémnej teploty topenia, b) sústava s max. teplotou topenia, c) sústava s min. teplotou topenia

Na obr. 11.11 sú vyznačené fázové diagramy sústav, ktorých zložky v tuhej a v kvapalnej fáze sú vzájomne dokonale rozpustné. Proces tuhnutia je podobný kondenzácii pár dvoch vzájomne dokonale miešateľných kvapalín.

Nad krivkou začiatku tuhnutia roztoku k_1 (v opačnom smere je začiatok topenia) je homogénny dvojzložkový kvapalný roztok, kým pod krivkou konca tuhnutia k_s (v opačnom smere začiatok topenia) je homogénny dvojzložkový tuhý roztok α , tzv. zmesné kryštály. Medzi krivkami k_1 a k_s je v rovnováhe homogénny kvapalný roztok (l) s homogénnym tuhým roztokom α . Zmeny koncentrácie jednotlivých fáz v rovnováhe v závislosti od teploty sústavy udávajú krivky k_1 a k_s a pomer ich množstiev možno určiť podľa pákového pravidla.

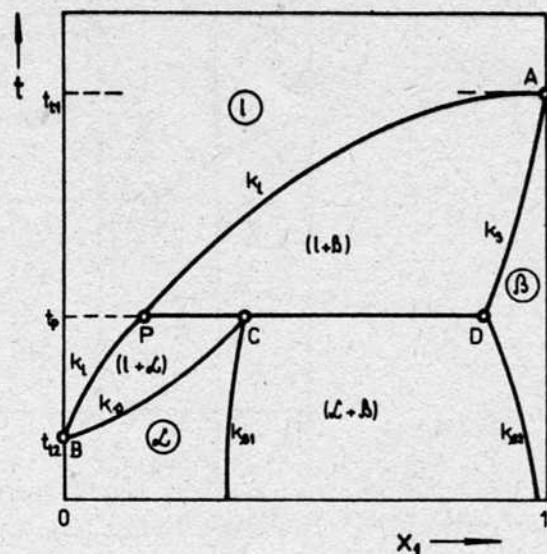
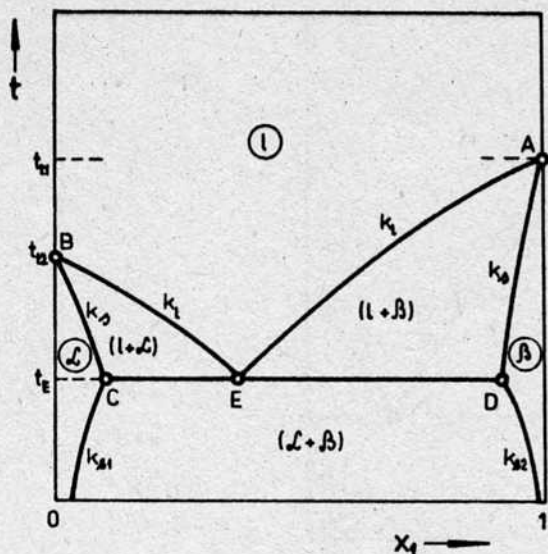
Keď sa teploty topenia čistých zložiek navzájom príliš nelíšia, môžu sa vytvoriť z dvoch zložiek sústavy, v ktorých rovnovážne krivky vykazujú maximum (zriedkavý jav) a minimum (častý jav). Tieto extrémne body majú rovnaký význam ako azeotropické body pri rovnováhach v sústave kvapalina - para.

Sústavy, ktoré vytvárajú rovnováhy znázornené na obr. 11.11a umožňujú delenie kvapalných roztokov tzv. frakčnou kryštalizáciou. Treba však poznamenať, že pri obvyklých podmienkach sa pri kryštalizácii nedosiahne rovnováha. Zmesné kryštály, ktoré sa vylučujú z roztoku nie sú dokonale homogénne. Homogenitu tuhého roztoku možno dosiahnuť iba pri extrémne pomalom ochladzovaní, keď sa pri každej teplote môže dosiahnuť rovnováha.

Na obr. 11.12 sú rovnovážne diagramy sústav, ktorých zložky v tuhom stave sa vzájomne obmedzene rozpúšťajú a zložky v kvapalnej fáze sú vzájomne dokonale rozpustné. Medzi zložkami nenastáva chemická reakcia. Za týchto podmienok rozlišujeme dva prípady

a)

b)



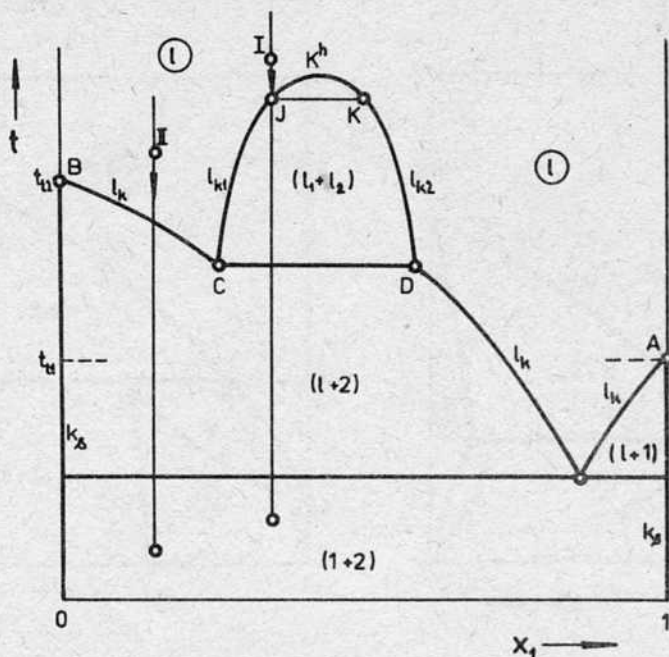
Obr. 11.12

Rovnovážne diagramy dvojzložkovej sústavy kvapalina - tuhá látka so zložkami v tuhom stave vzájomne obmedzene rozpustnými a v kvapalnom stave vzájomne dokonale rozpustnými zložkami
 a) sústava s eutektickým bodom, b) sústava s peritektickým bodom

- a) sústava s eutektickým bodom E, ktorý udáva najnižšiu teplotu, pri ktorej môže ešte existovať kvapalná fáza v koexistencii s tuhými fázami, tzn. že eutektická teplota je vždy menšia ako teplota topenia čistých zložiek;
- b) sústava s peritektickým bodom P. Peritektikum je stav, v ktorom sú v rovnováhe tri fázy prítomných zložiek: roztok kvapaliny a dve tuhé fázy (tuhé roztoky). Peritektická teplota je medzi teplotami topenia čistých zložiek.

Fázový diagram na obr. 11.12a znázorňuje sústavu s eutektickým bodom. Krivka k_1 (krivka kryštalizácie) udáva rovnovážne zloženie kvapalnej fázy (homogénny roztok zložiek 1, 2), ktorá koexistuje s tuhú fázou α , prípadne β . Krivka k_3 udáva zloženie tuhej fázy α , prípadne β , ktorá koexistuje s kvapalinou a krivky k_{S1} a k_{S2} udávajú zloženie homogénnej tuhej fázy α (tuhý roztok zložky 1 v zložke 2) a zloženie tuhej fázy β (tuhý roztok zložky 2 v zložke 1). Úsečka CED je úsečka tuhnutia nasýteného kvapalného roztoku eutektického zloženia. Pod úsečkou tuhnutia sú vo vzájomnej rovnováhe dve tuhé fázy α a β .

Na obr. 11.12b je fázový diagram sústavy s peritektickým bodom P, ktorý leží medzi teplotami topenia čistej zložky 1 a 2. Z obrázku vidieť, že v bode P sú v rovnováhe tri fázy (α , β a (l)) so žiadnym stupňom voľnosti, $v_p = 0$, tzn. že tento stav môže existovať len pri peritektickej teplote t_p a peritektickým zložením.



Obr. 11.13

Rovnovážny diagram dvojzložkovej sústavy kvapalina - tuhá látka so zložkami v kvapaline čiastočne miešateľnými, a v tuhom stave so zložkami vzájomne dokonale nerozpustnými

Ak zložky v sústave v kvapalnej fáze sú vzájomne obmedzene miešateľné, potom sa pri určitých podmienkach vytvoria dve kvapalné fázy, ktoré sú vo vzájomnej rovnováhe. Na obr. 11.13 je znázornený fázový diagram s uvedenými vlastnosťami, pričom tuhé zložky sa vzájomne nerozpúšťajú.

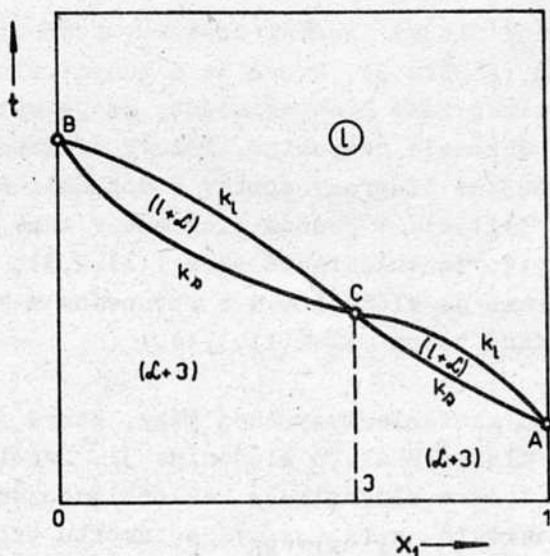
Krivka k_1 udáva rovnovážne zloženie kvapalnej fázy, ktorá je v rovnováhe s tuhú fázou zložky 1, prípadne zložky 2 (ktoré znázorňujú zvislé priamky k_s). Krivky k_{11} a k_{12} udávajú zloženie dvoch kvapalných fáz, ktoré sú vo vzájomnej rovnováhe. Tieto rozpustnostné krivky sa stretávajú v kritickom bode K_h (sústava s hornou kritickou teplotou rozpúšťania).

Sledujme teraz zmeny, ktoré sa uskutočňujú pri ochladzovaní kvapalnej fázy zo stavu I. Pri teplote, ktorá odpovedá stavu J sa v sústave objaví druhá kvapalná fáza so zložením daným bodom K. Ďalším ochladzovaním sa mení zloženie oboch kvapalných fáz podľa kriviek k_{11} a k_{12} . Pri teplote, ktorá odpovedá bodu C (alebo D) sa v sústave objaví tuhá fáza (začne kryštalizovať čistá zložka 2). V sústave sú v rovnováhe vedľa seba tri fázy, dve kvapalné a jedna tuhá, bez stupňa volnosti, $v = 0$. Ďalším ochladzovaním sa nemení teplota sústavy dotedy, kým sa jedna z dvoch kvapalných fáz nestrať (fáza daná stavom C). Potom sú v sústave len dve fázy jedna kvapalná a jedna tuhá fáza, ktorú tvorí tuhá fáza čistej zložky 2. Zloženie kvapalnej fázy je dané krivkou k_1 medzi bodmi D a E. Pri dosiahnutí teploty eutektického bodu E sústava je opäť trojfázová (jedna kvapalná fáza s eu-

tektickým zložením a dve tuhé fázy čistých zložiek 1 a 2) bez stupňa volnosti, $v = 0$. Pri ďalšom odoberaní tepla zo sústavy sa teplota nemení dovtedy, kým zo sústavy nevymizne kvapalná fáza. Pokles teploty nastáva až pod úsečkou tuhnutia, teda v oblasti, kde tuhé zložky 1 a 2 sú vzájomne nerozpustné a tvoria tzv. mechanickú zmes zložiek 1, 2.

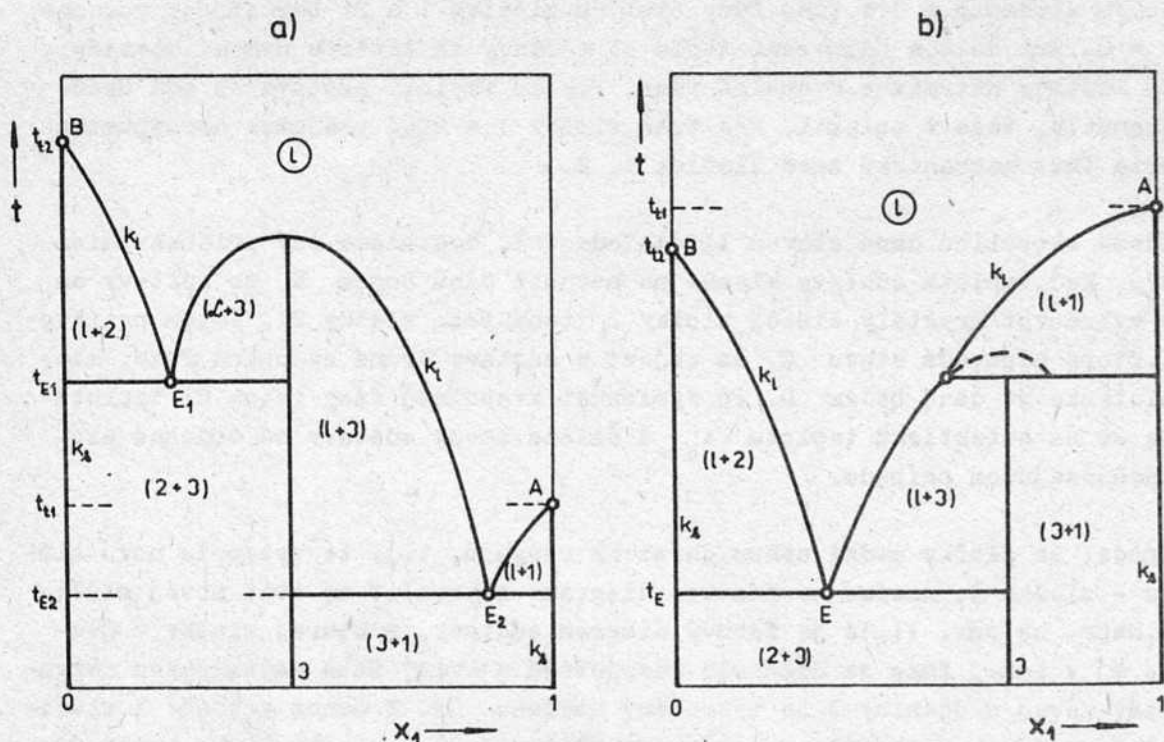
Ak budeme kvapalinu danú stavom II ochladzovať, dostaneme iný priebeh zmien sústavy. Keď teplota sústavy klesne na hodnotu danú bodom N, zo sústavy sa začnú vylučovať kryštály čistej zložky 2 (tuhá fáza zložky 2). Potom pri teplote, ktorá odpovedá stavu C, sa objaví v sústave druhá kvapalná fáza, ktorej zloženie je dané bodom D. Po vymiznutí kvapalnej fázy (stav C) teplota klesne až na eutektickú teplotu t_E a ďalšie zmeny sústavy sú obdobné ako v predchádzajúcom prípade.

V prípade, že zložky medzi sebou chemicky reagujú, t.j. že vytvoria novú zlúčeninu - zložku 3, musíme na fázovom diagrame zakresliť aj stav novej zlúčeniny. Napr. na obr. 11.14 je fázový diagram sústavy, v ktorej zložky v kvapalnej aj v tuhej fáze sa dokonale rozpúšťajú a v tuhej fáze medzi sebou reagujú. Stav novej zlúčeniny 3 je vyznačený úsečkou C3. V danom prípade i zlúčenina 3 je vzájomne dokonale rozpustná v zložke 1 aj v zložke 2. Na tento fázový diagram možno pozerieť ako na dva jednoduché diagramy (jedna sústava so zložkou 2 a 3 a druhá sústava so zložkou 3 a 1), ktoré sú spojené a majú spoločnú jednu zložku, t.j. zlúčeninu 3.



Obr. 11.14

Rovnovážny diagram dvojjložkovej sústavy kvapalina - tuhá látka s tvorbou zlúčeniny 3 pri neobmedzenej miešateľnosti zložiek 1, 2 v kvapaline a zlúčenina 3 v tuhom stave dokonale rozpustná so zložkami 1, 2



Obr. 11.15

Rovnovážny diagram dvojzložkovej sústavy kvapalina - tuhá látka so zložkami vzájomne dokonale rozpustnými v kvapalnej fáze a zlúčenina 3 v tuhom stave je dokonale nerozpustná

Na obr. 11.15 je znázornený fázový diagram sústavy, ktorej zložky v tuhom stave vytvárajú zlúčeninu (zložku 3), ktorá je s tuhými zložkami 1 a 2 dokonale nerozpustná. O kvapalnej fáze predpokladáme, že je vytvorená zo zložiek 1 a 2, ktoré sú vzájomne dokonale rozpustné. Fázový diagram takejto sústavy možno považovať za dva spojené diagramy sústav s dokonale nerozpustnými zložkami v tuhom stave (obr. 11.15a). V jednom diagrame v tuhej fáze vedľa seba sú zložky 2 a 3, ktoré vytvoria eutektickú zmes $((1),2,3)$, ktorá je daná bodom E_1 a v druhom diagrame je zlúčenina 3 v rovnováhe s kvapalnou fázou a vytvára eutektickú zmes danú bodom E_2 $((1),3,1)$.

Krivky k_1 a k_1' udávajú zloženie kvapalnej fázy, ktorá je v rovnováhe s tuhou fázou (zložka 1, zložka 2 alebo zlúčenina 3). Zvislé priamky k_3 predstavujú čisté zložky 1, 2 a zlúčeninu 3. Ak ochladzujeme kvapalnú roztok, ktorého zloženie je z intervalu $x_1(x_{E1}, x_{E2})$ po určitú teplotu sa vylučuje zlúčenina 3. Zloženie roztoku sa mení pozdĺž kriviek k_1 a k_1' ležiacich v uvažovanom koncentračnom intervale. Po dosiahnutí teploty, ktorá prislúcha jednému alebo druhému eutektickému bodu (E_1 , E_2) sa vylúči jedna alebo druhá čistá zložka, ktorá sa vylučuje až do úplného stuhnutia sústavy. Ak budeme ochladzovať roztok v koncentračnom intervale $x_1 < x_{E1}$, prípadne $x_1 > x_{E2}$, začne sa vylučovať jedna alebo druhá čistá zložka a až pri eutektickej teplote sa začne vylučovať tuhá zlúčenina 3, čo pokračuje až do úplného stuhnutia

sústavy. V prípade $x_1 = x_{E1}$ alebo $x_1 = x_{E2}$, nastane súčasné vylučovanie jednej zložky a zlúčeniny.

Zložky, ktoré medzi sebou v danej sústave reagujú, vytvoria tzv. kongruentnú zlúčeninu (zložka 3), ktorej teplota topenia, tzv. kongruentná teplota topenia, je daná maximom na krivke k_1 (obr. 11.15a).

Okrem uvedenej sústavy existuje aj sústava, v ktorej zložky vytvoria tzv. nekongruentnú zlúčeninu 3 so "skrytým maximom", tzv. nestálym bodom topenia. Zlúčenina sa rozloží skôr ako by dosiahla svoju teplotu topenia (tento stav je na obr. 11.15b vyznačený čiarkovane).

Znalosť fázovej rovnováhy dvojjložkovej sústavy kvapalina - tuhá látka je veľmi dôležitá pri riešení úloh delenia kvapalných roztokov kryštalizáciou.

Základný vzťah pre rovnováhu medzi jednou alebo niekoľkými tuhými látkami (ktoré sú vzájomne dokonale rozpustné) a ich kvapalným roztokom možno vyjadriť rovnicou, ktorá vyplýva z intenzitnej podmienky fázovej rovnováhy. Pre tuhú zložku i je to

$$a_i^l \cdot f_i^{o(l)} = a_i^s \cdot f_i^{o(s)} \quad (11.3-1)$$

Za štandardný stav tuhej zložky v kvapalnej fáze sa volí čistá zložka v hypotetickom kvapalnom stave pri teplote a tlaku sústavy. Za štandardný stav v tuhej fáze sa volí čistá tuhá zložka pri teplote a tlaku sústavy. Uvažujme tuhú zložku, ktorú označíme symbolom 2. Nasledujúca rovnica vyjadruje rovnovážnu konštantu rozpustnosti zložky 2

$$\frac{a_2^l}{a_2^s} = \frac{f_2^{o(s)}}{f_2^{o(l)}} = K_2 \quad (11.3-2)$$

Aktivity zložky 2 v kvapalnej a tuhej fáze možno vyjadriť rovnicami

$$a_2^l = \gamma_2^l \cdot x_2 \quad (11.3-3)$$

$$a_2^s = \gamma_2^s \cdot z_2 \quad (11.3-4)$$

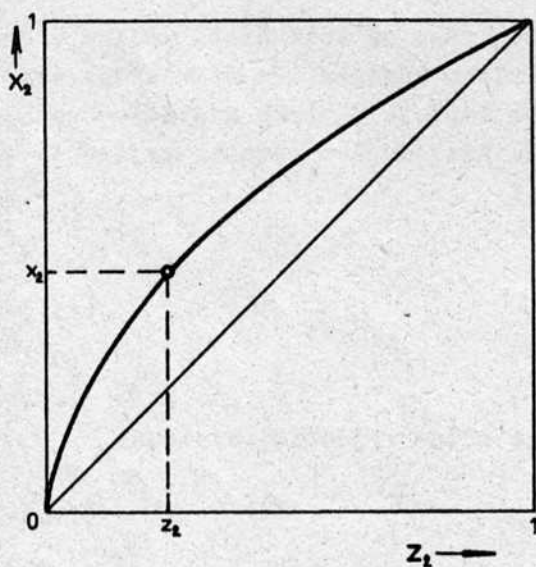
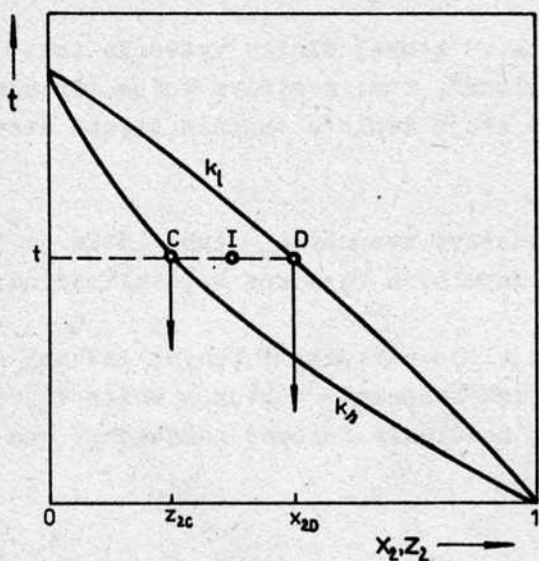
kde x_2 je mólový zlomok zložky 2 v kvapalnej fáze,
 z_2 - mólový zlomok zložky 2 v tuhej fáze.

Dosadením do rovnice (11.3-2) za aktivity zložky 2 dostaneme

$$K_2 = \frac{f_2^{o(s)}}{f_2^{o(l)}} = \frac{\gamma_2^l \cdot x_2}{\gamma_2^s \cdot z_2} \quad (11.3-5)$$

kde γ_2^l, γ_2^s sú aktivítne koeficienty zložky 2 v uvažovaných fázach,
 $f_2^{o(l)}, f_2^{o(s)}$ sú fugacity zložky 2 v štandardnom stave.

Rovnovážne diagramy dvojzložkovej sústavy kvapalina - tuhá látka sú na obr. 11.16.



Obr. 11.16
 Rovnovážny diagram dvojzložkovej sústavy kvapalina - tuhá látka

Závislosť konštanty rozpustnosti K_1 od teploty možno vyjadriť podobnou rovnicou ako v prípade absorpcie

$$\left(\frac{\partial \ln K_2}{\partial T} \right)_P = \frac{h_2^{o(l)} - h_2^{o(s)}}{RT^2}$$

kde $h_2^{o(1)}$ a $h_2^{o(s)}$ sú mólové entalpie zložky 2 v hypotetickom kvapalnom stave a v tuhom stave pri teplote a tlaku sústavy.

Rozdiel týchto mólových entalpií sa rovná hypotetickému teplu topenia $\Delta_{top} h_2$. Ak predpokladáme, že $\Delta_{top} h_2 = \text{konšt.}$, rovnicu možno ľahko integrovať

$$\int_1^{K_2} d \ln K_2 = \ln K_2 = \int_{T_{t2}}^T \frac{\Delta_{top} h_2}{RT^2} = \frac{\Delta_{top} h_2}{R} \left(\frac{1}{T_{t2}} - \frac{1}{T} \right) \quad (11.3-7)$$

kde T_{t2} je teplota zložky 2 a
 T - teplota sústavy.

Dolná hranica prvého integrálu sa rovná jednej, lebo pri topení čistej zložky 2 je $f_2^{o(1)} = f_2^{o(s)}$ a teda $K_2 = 1$.

Predpoklad, že $\Delta_{top} h_2$ nezávisí od teploty je splnený v tých prípadoch, keď teplota sústavy nie je príliš rozdielna od teploty topenia zložky 2.

Závislosť konštanty rozpustnosti od tlaku potom vypočítame z rovnice

$$\left(\frac{\partial \ln K_2}{\partial P} \right)_T = \frac{v_2^{o(1)} - v_2^{o(s)}}{RT} \quad (11.3-8)$$

kde $v_2^{o(s)}$ je mólový objem tuhej zložky pri teplote a tlaku sústavy,
 $v_2^{o(1)}$ - mólový objem hypotetickej kvapaliny zložky pri teplote a tlaku sústavy.

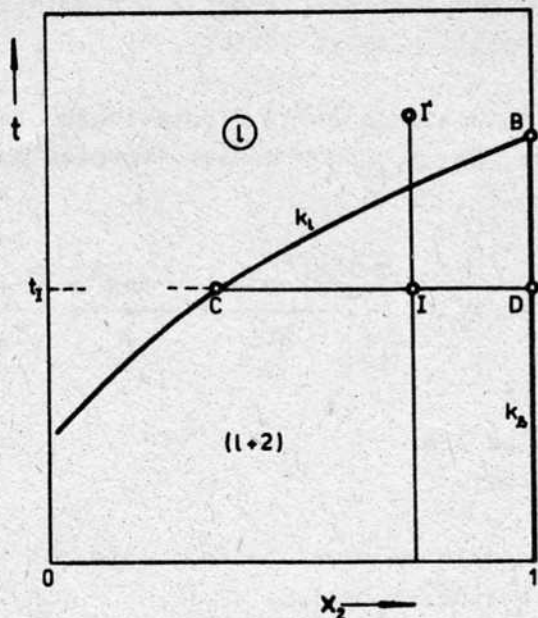
Vplyv tlaku na K_2 je malý a preto Δv_2 možno považovať za konštantný.

Ak tuhú fázu tvorí jedna čistá zložka 2 (kryštály zložky 2) a kvapalná fáza je ideálnym roztokom zložky 1, 2, zjednoduší sa rovnica (11.3-5) na tvar

$$K_2^o = x_2 \quad (11.3-9)$$

Túto hodnotu K_2 potom vypočítame z rovnice (11.3-7) na základe vlastností čistej zložky 2, teploty topenia a skupenského tepla topenia. V takomto prípade konštantu K_2 nazývame ideálna rozpustnosť alebo rovnovážna konštantá ideálnej rozpustnosti. Rovnovážny diagram je na obr. 11.17.

Ak začneme ochladzovať roztok zo stavu I', na čiare k_1 sa vylúči prvý kryštál čistej zložky 2. Po ďalšom znížení teploty v stave I v sústave je



Obr. 11.17

Časť rovnovážneho diagramu dvojzložkovej sústavy kvapalina - tuhá látka (tuhú fázu tvoria kryštály zložky 2)

roztok kvapaliny v zložení x_{2c} a čistá tuhá fáza, ktorú tvoria kryštály látky 2 (danej bodom D). Rovnovážny diagram na obr. 11.17 predstavuje len časť celkového rovnovážneho diagramu.