

Rovnováha kapalina-pára: lepší aproximace

1/29 AB12

Kapalina jako ideální směs nám nestačí! Základní rovnice:

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{(l)}$$

Aproximace: pára je směs ideálních plynů, pro složku i platí:

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i}{p^{\text{st}}} = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{y_i p}{p^{\text{st}}}$$

Aproximace: $V_m^{(l)} \ll V_m^{(g)}$, pára je ideální plyn (μ^* nezávisí na tlaku):

$$\mu_i^* - \mu_i^{\circ} = RT \ln \frac{p_i^{\text{s}}}{p^{\text{st}}}$$

Kapalina není ideální, pro složku i platí:

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^* + RT \ln a_i$$

$$= \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{p_i^{\text{s}}}{p^{\text{st}}} + RT \ln(\gamma_i x_i) = \mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{\gamma_i x_i p_i^{\text{s}}}{p^{\text{st}}}$$

⇒

$$p_i = y_i p = \gamma_i x_i p_i^{\text{s}}$$

Pára nad regulárním roztokem

6/29 AB12 [plot/azeotroperegsol.sh]

Studujeme VLE^{*} regulární roztok-ideální pára

Rovnice:

$$p y_1 = \gamma_1 x_1 p_1^{\text{s}} \quad \gamma_1 = \exp[\chi(1-x_1)^2]$$

$$p(1-y_1) = \gamma_2(1-x_1) p_2^{\text{s}} \quad \gamma_2 = \exp[\chi x_1^2]$$

kde obecně χ , p_1^{s} , p_2^{s} jsou (známou) funkcí teploty.

Sečtením rovnic dostaneme:

$$p = \gamma_1 x_1 p_1^{\text{s}} + \gamma_2 (1-x_1) p_2^{\text{s}}$$

Diagram tlak-složení za [T]

- křivka bodů varu: (x_1, p)
- křivka rosných bodů: (y_1, p) , kde $y_1 = \gamma_1 x_1 p_1^{\text{s}}/p$
- pro $p_1^{\text{s}} = 15$, $p_2^{\text{s}} = 10$, $\chi = 1.5$

* Vapor-Liquid Equilibrium

Mřížkový model směsi

2/29 AB12

- N molekul je rozmístěno náhodně (všechny konfigurace mají stejnou pravděpodobnost výskytu → ideální směšovací entropie)
- různé konfigurace molekul si málo liší v energii (striktně vzato je v rozporu s předchozím předpokladem, proto předpokládáme malé rozdíly v energiích)

Vnitřní energie čistých látek:

$$U_1 = N_{\text{bond}} E_{11} \quad U_2 = N_{\text{bond}} E_{22}$$

Směs (pro $N = \text{Avogadrovo číslo}$):

$$U_m = N_{\text{bond}} x_1^2 E_{11} + N_{\text{bond}} 2x_1 x_2 E_{12} + N_{\text{bond}} x_2^2 E_{22}$$

Dodatková vnitřní energie (i Helmholtzova), na N molekul:

$$U^E = F^E = U_m - x_1 U_1 - x_2 U_2 = N_{\text{bond}} (2E_{12} - E_{11} - E_{22}) x_1 x_2$$

Helmholtzova energie: **ideální směs**

$$F = U - TS = x_1 U_1 + x_2 U_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + N_{\text{bond}} (2E_{12} - E_{11} - E_{22}) x_1 x_2$$

Dodatková Helmholtzova energie (na mol, $\chi = N_{\text{bond}}(2E_{12} - E_{11} - E_{22})/k_B T N$):

$$F^E = U^E - TS^E = RT \chi x_1 x_2$$

Azeotrop

7/29 AB12

Diagram teplota-složení za [p] (lépe se měří, ale složitější k výpočtu)

Definice azeotropu*: $x_1 = y_1$, $x_2 = y_2$

Podmínky:

$$\gamma_1 p_1^{\text{s}} = \gamma_2 p_2^{\text{s}}$$

Pro regulární roztok:

$$\exp[\chi(1-x_1)^2] p_1^{\text{s}} = \exp[\chi x_1^2] p_2^{\text{s}}$$

$$\chi(1-x_1)^2 + \ln p_1^{\text{s}} = \chi x_1^2 + \ln p_2^{\text{s}}$$

$$\chi[(1-x_1)^2 - x_1^2] = \chi[1-2x_1] = \ln \frac{p_2^{\text{s}}}{p_1^{\text{s}}} \Rightarrow x_1 = y_1 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2\chi} \ln \frac{p_2^{\text{s}}}{p_1^{\text{s}}}$$

- Nutná podmínka existence azeotropu: $x_1 \in (0, 1)$
- Ne postačující - nutná je ještě stabilita (viz dále)

* „azeotrop“ < řecké *zein tropos* (konstantně se vařící) je diagram stejné topologie jako ideální směs, termín se nepoužívá

Regulární roztok (Hildebrand) a rozšíření

3/29 AB12

$$F^E = U^E - TS^E = RT \chi x_1 x_2$$

Variety a rozšíření:

- podobně neideální směšování pro objem, dohromady (možná s trochu jiným χ)
- semiempirická teplotní závislost, např. $RT\chi = AT + B$, $\chi(T) = A + B/T$
- molekula zaujímá více mřížkových bodů (Flory-Huggins: polymery, různé velké molekuly)
- Redlich-Kister:

$$G^E = x_1 x_2 [b + c(x_1 - x_2) + d(x_1 - x_2)^2 + \dots]$$

- Wilson:

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^k x_i \ln \sum_{j=1}^k x_j A_{ij}, \quad A_{ij} = \frac{V_{mj}^*}{V_{mi}^*} \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right), \quad a_{ij} \neq a_{ji}, \quad a_{ii} = a_{jj} = 0$$

Azeotrop: teplota-složení a χ , γ

8/29 AB12 [nsc/anim.sh]

- Azeotrop s minimem bodu varu (kladné odchyly od Raoultova zákona)
- Obvyklejší typ: např. voda-ethanol

Regulární roztok: trochu matematiky

4/29 AB12

$$G^E = RT \chi x_1 x_2 = RT \chi x_1 (1-x_1) = RT \chi \frac{n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}$$

extenzivní veličina

$$\bar{G}_1^E = \mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial(nG^E)}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2}$$

$$RT \chi \left(\frac{\partial \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2} = RT \chi \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 = RT \chi x_2^2$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{\bar{G}_1^E}{RT} = \chi x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = \chi x_1^2$$

$E_{12} > \frac{E_{11}+E_{22}}{2}$	$\chi > 0$	$\gamma_i > 1$	kladné odchyly od Raoultova zákona	různé molekuly se nemají rády	směs je těkavější
$E_{12} \gg \frac{E_{11}+E_{22}}{2}$	$\chi \gg 0$	$\gamma_i \gg 1$	velekladné odchyly od Raoultova zákona	různé molekuly se nesnášejí	dvě kapalně fáze
$E_{12} < \frac{E_{11}+E_{22}}{2}$	$\chi < 0$	$\gamma_i < 1$	záporné odchyly od Raoultova zákona	různé molekuly se mají rády	směs je méně těkavá

Azeotropie a nemísitelnost

9/29 AB12 [nsc/anim.sh]

Kladné odchyly od Raoultova zákona: $\gamma_i > 1$

- molekuly mají radši molekuly stejné látky, s různými se spíš odpuzují
- při dostatečné odchylce vznikne azeotrop s minimem bodu varu (směs je těkavější než čisté látky); též pozitivní azeotrop
- příklady: voda+ethanol, methanol+chloroform
- tuto směs nelze rozdělit frakční destilací; možná náprava:
 - změnit tlak (voda+ethanol pod 9.2 kPa nemá azeotrop)
 - pervaporace (nerovnovážné - viv kinetiky)
 - další rozpuštěná látka (voda+ethanol+CH₃CH₂COOK)
 - termální azeotrop (voda+ethanol+cyklohexan - reziduum je alkohol)
- při ještě větší odchylce ($\gamma_i \gg 1$) vzniknou dvě kapalně fáze a **heteroazeotrop**

Záporné odchyly od Raoultova zákona: $\gamma_i < 1$

- molekuly mají radši molekuly druhé látky než svoje
- při dostatečné odchylce vznikne azeotrop s maximem bodu varu (směs je méně těkavá než čisté látky), též negativní azeotrop
- nemísitelnost a heteroazeotrop nemohou vzniknout
- příklady: HCl+H₂O (a další silnější kyseliny + voda)

Regulární roztok a Wilsonova rovnice: ukázky

5/29 AB12

Regulární roztok:

$$G^E = H^E - TS^E = RT \chi x_1 x_2$$

$$\ln \gamma_1 = \chi x_2^2, \quad \ln \gamma_2 = \chi x_1^2$$

Wilson:

$$\frac{G^E}{RT} = - \sum_{i=1}^k x_i \ln \sum_{j=1}^k x_j A_{ij}, \quad A_{ij} = \frac{V_{mj}^*}{V_{mi}^*} \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right), \quad a_{ij} \neq a_{ji}, \quad a_{ii} = a_{jj} = 0$$

a) regulární roztok $\chi = 1$

b) Wilsonova rovnice

Omezeně mísitelné kapaliny a pára

10/29 AB12

Tento diagram byl vypočten z "one-fluid" stavové rovnice. Čisté látky odpovídají benzenu a toluenu, ale křížový parametr a_{12} byl modifikován tak, že "benzen" s "toluenem" se trochu odpuzují.

Obvykle se tato modifikace zapisuje jako $a_{12} = (1 - k_{12}) \sqrt{a_1 a_2}$

Var nemísitelných kapalin

11/29
AB12

Obě kapaliny mají $x_i = 1$, a proto za dané teploty zjistíme tlak nasycené směsi par z

$$p = p_1^s + p_2^s$$

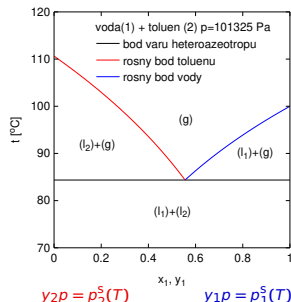
Jsou-li dány tlaky nasycených par třeba Antoineovou rovnicí, dostaneme teplotu varu za daného tlaku řešením rovnice

$$p = p_1^s(T) + p_2^s(T)$$

Složení páry je $y_1 = p_1^s(T)/p$, $y_2 = p_2^s(T)/p$.

Použít: přehánění s vodní parou, např. esenciální oleje ze semen lze oddestilovat za relativně nízké teploty bez vývěvy.

Je-li (1)=voda, pak $y_2 = p_2/p \ll 1$, ale výtěžek $m_2/m_1 = y_2 M_2/M_1$ je přijatelný, neboť $M_2 \gg M_1$.



$$y_2 p = p_2^s(T) \quad x_1, y_1 \quad y_1 p = p_1^s(T)$$

Rozlišujte: ideální směs (benzen+toluen): $p = x_1 p_1^s + x_2 p_2^s$
nemísitelné kapaliny (voda+benzen): $p = p_1^s + p_2^s$

Fázová rovnováha v binární směsi pomocí $G(x_1)$

16/29
AB12

Známe p , T , počítáme x_1 , y_1 (2 stupně volnosti), případně $x_1^{(l)}$ a $x_1^{(g)}$

Necht' známe: $G_m^{(l)}(x_1)$ a $G_m^{(g)}(y_1)$.
Pokud

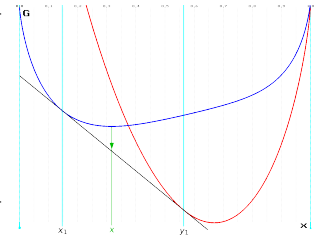
$$\frac{(y_1 - x_1)G_m^{(l)}(x_1) + (x_1 - y_1)G_m^{(g)}(y_1)}{y_1 - x_1} < \min\{G_m^{(l)}(x), G_m^{(g)}(x)\}$$

pak x je v dvoufázové oblasti. Rovnováha je dána společnou tečnou:

$$\frac{\partial G_m^{(l)}(x_1)}{\partial x_1} = \frac{\partial G_m^{(g)}(y_1)}{\partial y_1} = \frac{G_m^{(l)}(x_1) - G_m^{(g)}(y_1)}{x_1 - y_1}$$

Na základě úsekové metody je vidět, že tyto rovnice jsou ekvivalentní podmínkám

$$\mu_1^{(l)}(x_1) = \mu_1^{(g)}(y_1), \quad \mu_2^{(l)}(x_2) = \mu_2^{(g)}(y_2)$$



Gibbsova energie uzavřeného systému při nerovnovážných dějích za konstantní teploty a konstantního tlaku klesá; v rovnováze nabývá minima.

van der Waalsova stavová rovnice: p

[show/vdww.sh] 12/29
AB12

Mezimolekulové síly:

ukázka: $a = a$, $b = b$, $c = T$

● odpudivé (repulze):

$$V_m \rightarrow V_m - b$$

Molekulám je dostupný objem menší o vlastní objem molekul b .

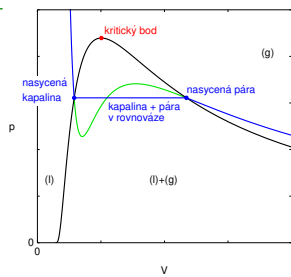
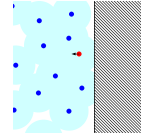
● přitažlivé (atrakce),

$$p \rightarrow p + a/V_m^2$$

Molekul u stěny je $\propto 1/V_m$ a zároveň každá je vtahována do objemové fáze silou $\propto 1/V_m$, \Rightarrow účinek nárazů klesne $\propto 1/V_m^2$.

$$pV_m = RT$$

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$



Téměř stejně složitá a o hodně přesnější je Redlichova-Kwongova rovnice:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2}V_m(V_m + b)}$$

Opět regulární roztok: $G(x)$

[plot/regsolps.sh] 17/29
AB12

$$G_m^{(l)} = x_1 \mu_1^s + (1 - x_1) \mu_2^s + RT [x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)] + RT \chi x_1 (1 - x_1)$$

$$G_m^{(g)} = x_1 \mu_1^g + (1 - x_1) \mu_2^g + RT \left[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1) + \ln \frac{p}{p^s} \right] \quad (1)$$

$$\mu_i^g - \mu_i^l = RT \ln \frac{p_i}{p^s}$$

$$G_m^{(l)} = x_1 \mu_1^s + (1 - x_1) \mu_2^s + RT \left[x_1 \ln \frac{p_1^s}{p^s} + (1 - x_1) \ln \frac{p_2^s}{p^s} + x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1) + \chi x_1 (1 - x_1) \right] \quad (2)$$

● budeme zobrazovat $G_m^{(l)}(x_1)$ a $G_m^{(g)}(y_1)$

● rovnováha = společná tečna

● hodnoty μ_1^s a μ_2^s neovlivní rovnováhu (přičtení lineární funkce $x_1 \mu_1^s + (1 - x_1) \mu_2^s$ nezmění vlastnost „být společnou tečnou“)

van der Waalsova stavová rovnice jinak

[show/vdwwf.sh] 13/29
AB12

Rozvoj kolem ideálního plynu jako reference:

● entropie id. plyn: $S_m = R \ln V_m + \text{const}$ (dostupný prostor = V_m)

van der Waals: $S_m = R \ln(V_m - b) + \text{const}$ (dostupný prostor = $V_m - b$)

● energie id. plyn: $U_m^o(T)$ (molekuly neinteragují)

van der Waals: $U_m = U_m^o(T) - a/V_m$ (square-well pro $\lambda \rightarrow \infty$)

$$dF = -SdT - pdV$$

$$F_m = U_m - TS_m = U_m^o(T) - \frac{a}{V_m} - RT \ln(V_m - b)$$

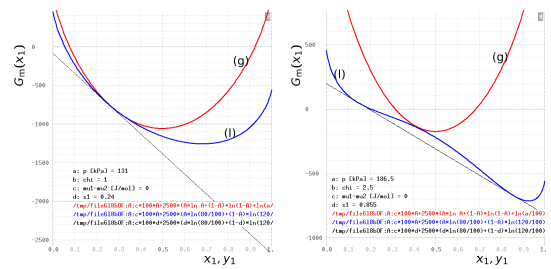
$$\Rightarrow p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{a}{V_m^2} + \frac{RT}{V_m - b} = \text{to samé}$$

Poznámky k ukázce $F_{vdW}(V)$:

● graf je pro $T \Rightarrow$ na U_m^o nezáleží \Rightarrow použito $U_m^o = 0$

Opět regulární roztok: $G_m(x_1)$

[plot/regsolps.sh] 18/29
AB12



Kdy může vzniknout v modelu regulárního roztoku rovnováha kapalina-kapalina?

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} = \frac{1}{x_1} + \frac{1}{1 - x_1} - 2\chi = 0, \quad \frac{\partial^3 G}{\partial x_1^3} = 0 \quad (\text{kritický bod})$$

Řešení: $x_1 = 1/2$, $\chi = 2$, kapalina-kapalina pro $\chi > 2$

Rovnováha a stabilita

14/29
AB12

● Termodynamické potenciály F, G, U, H jsou vždy konvexní (nikoliv nutně ryze; nekonkávni) funkce svých přirozených proměnných.

● Pokud (v modelu) nejsou konvexní, existuje bod s nižší hodnotou potenciálu (na konvexním obalu), který odpovídá dvěma fázím v rovnováze. Např.:

$$\bar{\phi} = \frac{\bar{V} - V}{\bar{V} - V} \quad \text{díl fáze s objemem } \bar{V}$$

$$\bar{\bar{\phi}} = \frac{V - \bar{V}}{V - \bar{V}} \quad \text{díl fáze s objemem } \bar{V}$$

pak

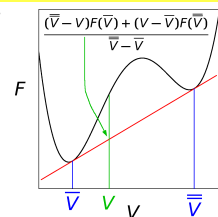
$$\bar{\phi} F(\bar{V}) + \bar{\bar{\phi}} F(\bar{V}) < F(V)$$

● **společná tečna** spojuje fáze v rovnováze

● $(\partial^2 F / \partial V^2)_T > 0$ a $F(V)$ leží na konvexním obalu = fáze je stabilní

● $(\partial^2 F / \partial V^2)_T > 0$ a $F(V)$ neleží na konvexním obalu = fáze je metastabilní, k přechodu na stabilní fázi nutno překonat bariéru (nukleace)

● $(\partial^2 F / \partial V^2)_T < 0$ fáze je nestabilní, okamžitě se rozpadá (spinodální dekompozice)



Helmholtzova energie uzavřeného systému při nerovnovážných dějích za konstantní teploty a konstantního objemu klesá; v rovnováze nabývá minima.

Snížení tlaku nasycených par nad roztokem

19/29
AB12

Raoultův + Daltonův zákon

$$p_i = p y_i = x_i p_i^s, \quad p = \sum_i p_i = \sum_i x_i p_i^s$$

Aplikujeme na:

látko 1 = rozpouštědlo

látko 2 = rozpuštěná netěkavá látka, $p_2^s = 0$

aproximace: $x_2 \approx 0$ čili $n_2 \ll n_1$; pak $x_1 \approx 1$ a $\gamma_1 \approx 1$

pokud v ϕ disociuje, vztahují se n_2 a x_2 k disociační formě!

$$p_1 = x_1 p_1^s = p_1^s - x_2 p_1^s$$

neboli

$$\Delta p = -x_2 p_1^s = -p_1^s \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx -p_1^s \frac{n_2}{n_1} = -p_1^s \frac{n_2}{M_1/m_1} = -p_1^s m_2 M_1$$

Tlak nasycených par za $[T]$ se nad roztokem sníží

VLE čisté látky ze stavové rovnice

15/29
AB12

Maxwellovo pravidlo: oranžové plochy jsou stejné.

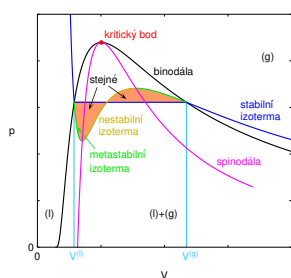
Důkaz: Za konst. T integrujeme plochy se znaménkem:

$$\int_{V^{(l)}}^{V^{(g)}} (p_{EOS} - p_{rovn}) dV$$

$$= -(V^{(g)} - V^{(l)}) p_{rovn} + \int_{V^{(l)}}^{V^{(g)}} p_{EOS} dV$$

$$= -(V^{(g)} - V^{(l)}) p_{rovn} - [F(V^{(g)}) - F(V^{(l)})]$$

$$= -\Delta_{vyp} V p_{rovn} - \Delta_{vyp} F = -\Delta_{vyp} G = 0$$



● $-(\partial^2 F / \partial V^2)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$: lokálně mechanicky stabilní; uvnitř binodály metastabilní

● $-(\partial^2 F / \partial V^2)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$: mechanicky nestabilní - okamžitě se rozpadne na fáze

Ebulioskopie

20/29
AB12

látko 1 = rozpouštědlo

látko 2 = rozpuštěná netěkavá látka (vč. případné disociace)

Zvýšení teploty varu roztoku o ΔT kompenzuje Δp . Clausius-Clapeyron:

$$\frac{1}{p} \frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{\Delta_{vyp} H_m}{RT^2}$$

\Rightarrow (znaménko Δp měníme, protože se jedná o kompenzaci)

$$\Delta T \approx \frac{-\Delta p}{p_1^s} \frac{RT_{var,1}^2}{\Delta_{vyp} H_{m,1}} = \frac{p_1^s m_2 M_1}{p_1^s} \frac{RT_{var,1}^2}{\Delta_{vyp} H_{m,1}} = K_E m_2$$

kde

$$K_E = \frac{RT_{var,1}^2 M_1}{\Delta_{vyp} H_{m,1}} = \text{ebulioskopická konstanta}$$

Nebo $\Delta T = K_E m_2$
 m_2 = molalita pův. látky
 i = van 't Hoffův faktor

Teplota varu roztoku je vyšší než čistého rozpouštědla za stejného tlaku

Příklad 21/29 AB12

Při jaké teplotě vře za normálního tlaku polévka s 1 hm.% NaCl? $K_{E,voda} = 0.513 \text{ K kg mol}^{-1}$. Bramborový škrob, celer, petržel, houby, majoránku, máslo a glutamát sodný zanedbejte.

100 g roztoku:
 $1 \text{ g NaCl} \approx \frac{1}{58.4} \text{ mol NaCl} = 0.017 \text{ mol NaCl} = 0.034 \text{ mol iontů}$
 molalita iontů $\underline{m} = \frac{0.034 \text{ mol}}{0.099 \text{ kg}} = 0.346 \text{ mol kg}^{-1}$
 $\Delta T = \underline{m} K_{E,voda} = 0.346 \text{ mol kg}^{-1} \times 0.513 \text{ K kg mol}^{-1} = 0.18 \text{ K}$
 $t_{var} = 100.18 \text{ }^\circ\text{C}$

Alternativně: $\Delta T = i \underline{m}_{NaCl} K_{E,voda}$, kde van 't Hoffův faktor $i = 2$

- Ebulioskopie patří mezi **koligativní** vlastnosti – odezva závisí na látkovém množství (počtu molekul; matematicky lze vylézt k ideální směšovací entropii). Lze ji v principu použít ke stanovení molární hmotnosti látky.
- Další koligativní vlastnosti: tlak ideálního plynu, kryoskopie, osmometrie

Příklad 26/29 AB12

V **tabulkách NIST** jsme našli pro rozpustnost CO_2 ve vodě za teploty $25 \text{ }^\circ\text{C}$ několik měření, která kolísají kolem hodnoty

$$K_H^s(25 \text{ }^\circ\text{C}) = 0.034 \text{ mol/kg*bar}$$

Kolik litrů CO_2 se rozpustí v litru vody za tlaku 100 kPa ? Kolik je K_H ?

Rozměr je potřeba interpretovat jako $\text{mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$, tedy se jedná o druhou variantu označenou K_H^m . Proto

$$\underline{m}_2 = 0.034 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1} \times 1 \text{ bar} = 0.034 \text{ mol kg}^{-1}$$

To je molalita; koncentrace je přibližně 0.034 mol L^{-1} .

Ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.034 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}}{100000 \text{ Pa}} = 0.00084 \text{ m}^3 = \underline{0.84 \text{ L}}$$

$$K_H = \frac{1}{M_1 K_H} = \frac{1}{0.034 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \times 0.018 \text{ kg mol}^{-1}} = 1.63 \times 10^8 \text{ Pa} \approx \underline{160 \text{ MPa}}$$

Alternativní odvození 22/29 AB12

1 = rozpouštědlo, 2 = rozpuštěná látka, tlak je konstantní

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$\begin{aligned} x_1 = 1, T = T_{1,var}: \quad \mu_1^{(g)}(T_{1,var}) &= \mu_1^{(l)}(T_{1,var}) \\ x_1 < 1, T = T_{1,var} + \Delta T: \quad \mu_1^{(g)}(T_{1,var} + \Delta T) &= \mu_1^{(l)}(T_{1,var} + \Delta T, x_1) \\ \mu_1^{(g)}(T_{1,var} + \Delta T) &= \mu_1^{(l)}(T_{1,var} + \Delta T) + RT_{1,var} \ln x_1 \\ \mu_1^{(g)}(T_{1,var}) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu_1^{(g)}}{\partial T} \right) &= \mu_1^{(l)}(T_{1,var}) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu_1^{(l)}}{\partial T} \right) + RT_{1,var} \ln(1 - x_2) \end{aligned}$$

$$\Delta T \left[\left(\frac{\partial \mu_1^{(g)}}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial \mu_1^{(l)}}{\partial T} \right) \right] = -\Delta T (S_1^{(g)} - S_1^{(l)}) = -\Delta T \Delta_{vyp} S_{1,m} = -\Delta T \frac{\Delta_{vyp} H_{1,m}}{T_{1,var}}$$

$$= RT_{1,var} \ln(1 - x_2) \approx -RT_{1,var} x_2 \approx -RT_{1,var} M_1 \underline{m}_2$$

$$\Delta T = K_E \underline{m}_2 \quad K_E = \frac{RT_{1,var}^2 M_1}{\Delta_{vyp} H_{1,m}} = \text{ebulioskopická konstanta}$$

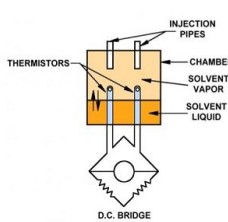
Taylor: $\ln(1+x) = x - x^2/2 + \dots$

Rozpustnost plynů v kapalinách 27/29 AB12

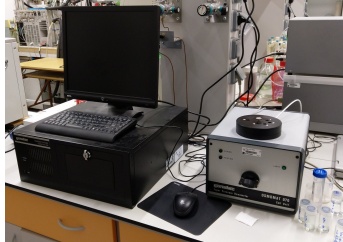
- čím větší K_H , tím menší rozpustnost
- čím větší K_H^m, K_H^c , tím větší rozpustnost
- s teplotou se K_H většinou zvyšuje (výjimky: malé molekuly v H_2O , N_2 v aromatických uhlovodících)
- rozpustnost při bodu varu je nulová
- ve směsi je (pro nevelké koncentrace) aditivní (pro každou složku zvlášť a sečteme)
- vysolovací efekt: rozpustnost se většinou snižuje v \odot soli
- Henryho zákon neplatí při reakci plynu s rozpouštědlem (NH_3, SO_2 ve vodě)
- oxid uhlíčitý ve vodě: nepřilíží přesně, zahrnuje CO_2 a H_2CO_3 , disociované formy je málo

Osmometrie tlaku nasycených par 23/29 AB12

- z kapky čistého rozpouštědla se kapalina vypařuje
- roztok má menší tlak nasycených par, proto na něm páry kondenzují
- \Rightarrow rozpouštědlo se ochladí, roztok ohřeje
- rozdíl teplot \propto koncentrace (koligativní vlastnost)



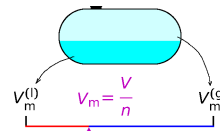
credit: <http://www.utctinc.com/model-833/>



Vapor pressure osmometry

Bilance při výpočtech rovnováh a pákové pravidlo 28/29 AB12

V nádobě o objemu $V = 60 \text{ L}$ je látkové množství $n = 100 \text{ mol}$ jisté látky, kapalina a plyn. Kapalina má molární objem $V_m^{(l)} = 0.3 \text{ L mol}^{-1}$, plyn $V_m^{(g)} = 1.3 \text{ L mol}^{-1}$. Vypočítejte, kolik látky je v plynném a kolik v kapalném skupenství.



$$\begin{aligned} n^{(l)} + n^{(g)} &= n \\ V_m^{(l)} n^{(l)} + V_m^{(g)} n^{(g)} &= V \\ V_m^{(l)} (n - n^{(g)}) + V_m^{(g)} n^{(g)} &= V \\ n^{(g)} &= \frac{V - n V_m^{(l)}}{V_m^{(g)} - V_m^{(l)}} = n \frac{V_m - V_m^{(l)}}{V_m^{(g)} - V_m^{(l)}} \\ n^{(l)} &= \frac{V - n V_m^{(g)}}{V_m^{(l)} - V_m^{(g)}} = n \frac{V_m - V_m^{(g)}}{V_m^{(l)} - V_m^{(g)}} \quad \text{kde } V_m = \frac{V}{n} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{n^{(l)}}{n^{(g)}} &= \frac{V_m^{(g)} - V_m}{V_m - V_m^{(l)}} \\ V_m &= 60 \text{ L} / 100 \text{ mol} = 0.6 \text{ L mol}^{-1} \\ \frac{n^{(g)}}{n} &= \frac{V_m - V_m^{(l)}}{V_m^{(g)} - V_m^{(l)}} = \frac{0.6 - 0.3}{1.3 - 0.3} = 0.3 \\ \frac{n^{(l)}}{n} &= \frac{V_m^{(g)} - V_m}{V_m^{(g)} - V_m^{(l)}} = \frac{1.3 - 0.6}{1.3 - 0.3} = 0.7 \end{aligned}$$

Rozpustnost plynů v kapalinách 24/29 AB12

látka 1 = rozpouštědlo
 látka 2 = rozpuštěný plyn

$$(g) \text{ id. plyn: } \mu_2^{(g)} = \mu_2^\circ + RT \ln \frac{p_2}{p^{\text{st}}}$$

$$(l) \infty \text{ zředění: } \mu_2^{(l)} = \mu_2^{[x]} + RT \ln x_2$$

\Rightarrow **Henryho zákon** (vyjádřený pomocí molárního zlomku)

$$p_2 = p^{\text{st}} \exp \left(\frac{\mu_2^{[x]} - \mu_2^\circ}{RT} \right) x_2 \equiv K_H x_2$$

kde K_H je Henryho konstanta, též Henryho těkavost (*volatility*)

Pokud plyn existuje jako kapalina (tj. je pod kritickou teplotou) a kapalná směs je ideální, pak $\mu^{[x]} = \mu^* + z \mu^* - \mu^\circ = RT \ln(p^{\text{st}}/p^{\text{st}})$ dostaneme

$$K_H = p_2^{\text{st}}$$

A ještě jeden příklad 29/29 AB12

Příklad. Koexistující kapalné fáze v systému 1-butanol(1)-voda(2) mají složení $\bar{x}_1 = 0.019$ a $\bar{x}_1 = 0.484$. Co se stane, jestliže smíchám 2 mol butanolu a 8 mol vody?

Globální molární zlomek: $x_1 = \frac{2}{10} = 0.2 \in (0.019, 0.484) \Rightarrow 2$ fáze

$$(\bar{x}_1=0.019) \text{ --- } (x_1=0.2) \text{ --- } (\bar{x}_1=0.484)$$

$$\frac{\bar{n}}{n} = \frac{0.484 - 0.2}{0.484 - 0.019} = 0.61, \quad \bar{n} = 6.1 \text{ mol}$$

$$\frac{\bar{n}}{n} = \frac{0.2 - 0.019}{0.484 - 0.019} = 0.39, \quad \bar{n} = 3.9 \text{ mol}$$

Nebo řešením rovnic:

$$\bar{n} + \bar{n} = n$$

$$\bar{n} \bar{x}_1 + \bar{n} \bar{x}_1 = n_1$$

Pákové pravidlo (pro výpočet látkového množství fází) lze použít, je-li bilancovaná veličina lineární kombinací těchto látkových množství.

Různá vyjádření Henryho zákona 25/29 AB12

Pomocí molárního zlomku:

$$p_2 = K_H x_2, \quad x_2 = \frac{p_2}{K_H}, \quad [K_H] = \text{Pa, MPa, GPa, bar}$$

Vyjádření pomocí molality rozpuštěného plynu (NIST aj.):

$$\underline{m}_2 = K_H^m p_2, \quad [K_H^m] = \text{mol kg}^{-1} \text{ Pa}^{-1}, \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

převod:

$$\underline{m}_2 = \frac{n_2}{m_1} = \frac{n_2}{n_1 M_1} \approx \frac{1}{M_1} \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{x_2}{M_1} = \frac{1}{M_1 K_H} p_2 = K_H^m p_2$$

Vyjádření pomocí koncentrace rozpuštěného plynu (atmosférická chemie):

$$c_2 = K_H^c p_2, \quad [K_H^c] = \text{mol dm}^{-3} \text{ Pa}^{-1}, \text{ mol L}^{-1} \text{ bar}^{-1}$$

převod:

$$c_2 \approx \frac{x_2 \ll 1}{V_1} \rho_1 \underline{m}_2 = \rho_1 \frac{x_2}{M_1} = \frac{\rho_1}{M_1 K_H} p_2 = K_H^c p_2$$

- Další možnosti: pomocí poměru koncentrací plynu (2) v plynné fázi a v kapalině, pomocí objemu pohlceného plynu (za specifikovaných podmínek), aj.