

Rovnováha kapalina-pára: lepší aproximace

1/30 AB12

Podmínky rovnováhy: $T = T^{(g)} = T^{(l)}$, $p = p^{(g)} = p^{(l)}$, $\mu_1^{(g)} = \mu_1^{(l)}$, $\mu_2^{(g)} = \mu_2^{(l)}$

Kapalina jako ideální směs nám nestačí

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: pára je ideální plyn, $V_m^{(l)} \ll V_m^{(g)}$ ($\Rightarrow \mu_i^{\circ}$ nezávisí na tlaku):

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

Ale kapalina není ideální, pro složku i platí:

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

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

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

Pára nad regulárním roztokem

6/30 AB12

Studujeme VLE regulární roztok-ideální pára za konst. T

Rovnice:

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

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

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

Sečtením rovnic dostaneme:

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

Diagram tlak-složení za $[T]$

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

Mřížkový model směsi: nejjednodušší korekce k ideální směsi

2/30 AB12

model substitučního tuhého roztoku a kvalitativně málo neideálního kapalného roztoku

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

Vnitřní energie čistých látek: $U_1 = N_{\text{bond}} E_{11}$, $U_2 = N_{\text{bond}} E_{22}$

Směs (pro $N = N_A$, ve 3D platí $N_{\text{bond}} = 3N_A$):

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

Dodatková vnitřní a Helmholtzova energie 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: \rightarrow ideální směs

$$F_m = U_m - T S_m = x_1 U_1 + x_2 U_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + N_{\text{bond}} (2E_{12} - E_{11} - E_{22}) x_1 x_2$$

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

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

Azeotrop

7/30 AB12

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

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

Podmínky:

$$\gamma_1 p_1^{\text{st}} = \gamma_2 p_2^{\text{st}} \quad \gamma_1 p_1 = \gamma_2 p_2$$

Pro regulární roztok:

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

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

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

- 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)

3/30 AB12

Dodatková Helmholtzova energie:

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

Varianty a rozšíření:

- podobně neideální směšování pro objem, dohromady (možná s trochu jiným χ): $G^E = H^E - T S^E = RT \chi x_1 x_2$
- 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 $x, y, [p]$

nsk/anim.sh 8/30 AB12

- Azeotrop s minimem bodu varu (kladné odchylky od Raoultova zákona)
- Obvyklejší typ: např. voda-ethanol, „benzen“-„toluen“ různá k_{12} [hotkeys=1]

Regulární roztok: trochu matematiky

4/30 AB12

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

extenzivní veličina

$$\frac{G^E}{n} = \mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = \left(\frac{\partial (n G^E)}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = RT \chi \left(\frac{\partial (n_1 n_2)}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2} = RT \chi \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = RT \chi x_2^2$$

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

$E_{12} < \frac{E_{11} + E_{22}}{2}$	$\chi < 0$	$\gamma_i < 1$	záporné odchylky od Raoultova zákona	různé molekuly se mají rády	směs je méně těkavá
$E_{12} > \frac{E_{11} + E_{22}}{2}$	$\chi > 0$	$\gamma_i > 1$	kladné odchylky 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 odchylky od Raoultova zákona	různé molekuly se nesházejí	dvě kapalné fáze

Azeotropie a nemísitelnost

nsk/anim.sh 9/30 AB12

Kladné odchylky 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 čistě látky); též pozitivní azeotrop
- příklady: voda+ethanol, methanol+chloroform
- směs voda+ethanol nelze rozdělit frakční destilací; možná náprava:
 - změnit tlak (voda+ethanol pod 9.2 kPa nemá azeotrop)
 - pervaporace (nerovnovážné - vliv kinetiky)
 - další rozpuštěná látka (voda+ethanol+CH₂CH₂COOK)
 - ternární azeotrop (voda+ethanol+cyclohexan - reziduum je alkohol)
- při ještě větší odchylce ($\gamma_i \gg 1$) vzniknou dvě kapalné fáze a **heteroazeotrop**

Záporné odchylky 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 čistě látky), též negativní azeotrop
- nemísitelnost a heteroazeotrop nemohou vzniknout
- příklady: HCl+H₂O (a další silnější kyseliny + voda)

Regulární roztok a Wilsonova rovnice: ukázky

5/30 AB12

Regulární roztok:

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

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

Wilson:

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

$\ln \gamma_1$ a $\ln \gamma_2$ nejsou nezávislé, neb vznikly derivací G^E , proto platí Gibbsova-Duhemova rovnice:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right) x_1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \right) x_2 = 0$$

Omezeně mísitelné kapaliny a pára

10/30 AB12

Tento diagram byl vypočten z „one-fluid“ stavové rovnice. Čistě 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

11/30
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

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

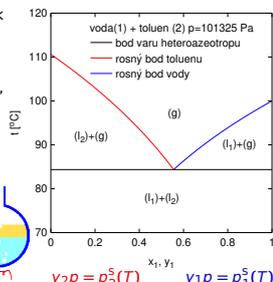
Složení páry je $y_1 = p_1^s(T)/p$, $y_2 = p_2^s(T)/p$.

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

Voda má větší hustotu a větší tlak nasycených par ⇒ vodní pára procházející organickou fází strhává její páry.

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

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



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

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

16/30
AB12

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

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

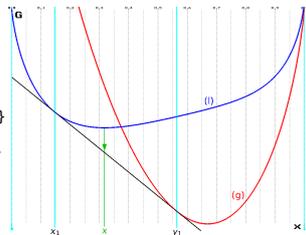
$$(y_1 - x_1) G_m^{(l)}(x_1) + (x_1 - y_1) G_m^{(g)}(y_1) < \min\{G_m^{(l)}(x), G_m^{(g)}(x)\}$$

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 podmínkami

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



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/vdw.sh 12/30
AB12

Mezimolekulové síly:

● odpudivé (repulze):



$$V_m \rightarrow V_m - b$$

Molekulám je dostupný objem menší o vlastní objem molekul b .

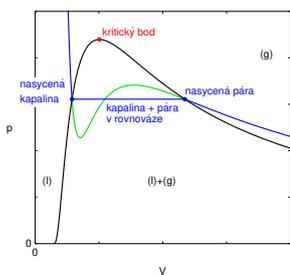
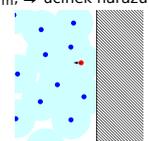
● přitažlivé (atrakce),

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

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

$$pV_m = RT$$

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



Téměř stejné 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: $G_m(x)$

plot/regsolps.sh 17/30
AB12

ideální roztok

mezimol. interakce (neidealita)

$$G_m^{(l)} = x_1 \mu_1^s + x_2 \mu_2^s + RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] + RT \chi x_1 x_2$$

$$x_2 \equiv 1 - x_1$$

$$G_m^{(g)} = y_1 \mu_1^s + y_2 \mu_2^s + RT[y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2] + RT \ln \frac{p}{p^s}$$

$$y_2 \equiv 1 - y_1$$

$$\mu_1^s = \mu_1^s + RT \ln \frac{p_1^s}{p^s}, \quad \mu_2^s = \mu_2^s + RT \ln \frac{p_2^s}{p^s}$$

$$G_m^{(l)} = x_1 \mu_1^s + x_2 \mu_2^s + RT \left[x_1 \ln \frac{p_1^s}{p^s} + x_2 \ln \frac{p_2^s}{p^s} + x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \chi x_1 x_2 \right]$$

● budeme zobrazovat $G_m^{(l)}(x_1)$ a $G_m^{(g)}(y_1)$ za $[T]$ a měnit p, χ

● rovnováha = společná tečna

● hodnoty μ_1^s a μ_2^s neovlivní rovnováhu (přičtení lineární funkce $x_1 \mu_1^s + x_2 \mu_2^s = x_1 \mu_1^s + (1 - x_1) \mu_2^s$ nezmění vlastnost „být společnou tečnou“) ⇒ můžeme je položit rovny nule

● G_m [J/mol] pro regulární roztok ($T = 300$ K, $p_1^s = 80$ kPa, $p_2^s = 120$ kPa), $-(g), -(l)$

$a = p, b = \chi$
 $c = \mu_2^s - \mu_1^s$
 $d = x_1$

van der Waalsova stavová rovnice jinak

show/vdwf.sh 13/30
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: $U_m^0(T)$ (molekuly neinteragují, argon: $U_m^0(T) = \frac{3}{2} RT$)
van der Waals: $U_m = U_m^0(T) - a/V_m$ (square-well pro $\lambda \rightarrow \infty$)

$$dF = -SdT - pdV$$

$$F_m = U_m - TS_m = U_m^0(T) - \frac{a}{V_m} - RT \ln(V_m - b)$$

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

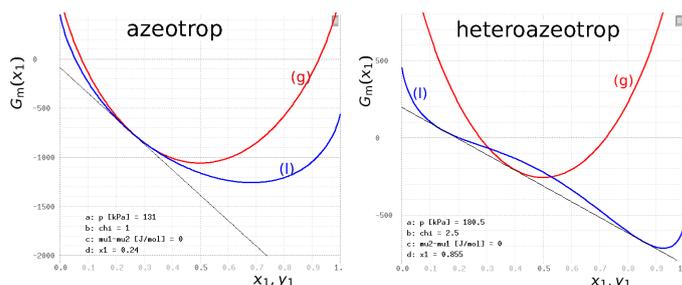
Podmínky pro kritický bod (za konst. T , nutně): $\frac{\partial p}{\partial V} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = -\frac{\partial^3 F}{\partial V^3} = 0$

● graf $F_{vdw}(V)$ pro $[T] \Rightarrow$ na U_m^0 nezáleží ⇒ použito $U_m^0 = 0$

$a = a$
 $b = b$
 $c = T$

Opět regulární roztok: $G_m(x_1)$

plot/regsolps.sh 18/30
AB12



Rovnováha a stabilita

plot/legendrvdw.sh 14/30
AB12

● Termodynamické potenciály F, G, U, H systému v rovnováze jsou vždy nekonečné funkce svých přirozených proměnných.

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

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

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

pak

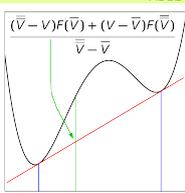
$$\bar{\phi} F(\bar{V}) + \bar{\phi} F(\bar{V}) < F(V)$$

● **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.

Kritický bod v kapalně binární směsi

cd ../maple; start regsolcp.mw 19/30
AB12

Podmínky pro kritický bod kapalina-kapalina za konst. T, p : až na velmi speciální případy

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 G_m}{\partial x_1^3} = 0$$

Aplikace na regulární roztok (l):

$$G_m = x_1 \mu_1^s + x_2 \mu_2^s + RT[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] + RT \chi x_1 x_2$$

$$\frac{\partial G_m}{\partial x_1} = \mu_1^s - \mu_2^s + RT[\ln x_1 + 1 - \ln x_2 - 1] + RT \chi(1 - 2x_1)$$

$$\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} = RT \left(\frac{1}{x_1} + \frac{1}{1 - x_1} - 2\chi \right) \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow \chi = 2$$

$$\frac{\partial^3 G_m}{\partial x_1^3} = RT \left(-\frac{1}{x_1^2} + \frac{1}{(1 - x_1)^2} \right) \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow x_1 = x_2 = 1/2$$

● $x_1^{CP} = 1/2, \chi^{CP} = 2$

● dvě kapalně fáze pro $\chi > 2$

VLE čisté látky ze stavové rovnice

15/30
AB12

Maxwellovo pravidlo: oranžové plochy jsou stejné.

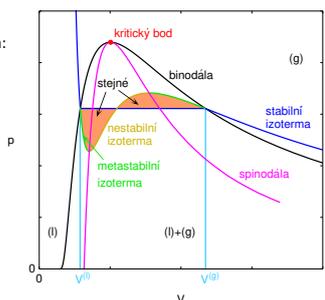
Důkaz: Za konst. T integrujeme plochy se znaménkem:

$$\int_{V^{(l)}}^{V^{(g)}} (p_{EOS} - p_{rovn}) dV = -\int_{V^{(l)}}^{V^{(g)}} p_{rovn} dV + \int_{V^{(l)}}^{V^{(g)}} p_{EOS} dV = -\int_{V^{(l)}}^{V^{(g)}} p_{rovn} dV + [F(V^{(g)}) - F(V^{(l)})] = -\Delta_{vyp} V p_{rovn} - \Delta_{vyp} F = -\Delta_{vyp} G = 0$$

$$dF = -SdT - pdV$$

● $-(\partial^2 F / \partial V^2)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$: 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



Snižování tlaku nasycených par nad roztokem

20/30
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 = rozpuštědlo

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 látka v roztoku disociuje, vztahují se n_2 a x_2 k disociované formě!

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

neboli

$$\Delta p = -x_2 p_1^s = -p_1^s \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx -p_1^s \frac{n_2}{n_1} \approx -p_1^s \frac{n_2}{M_1/M_2} = -p_1^s \frac{m_2}{M_1}$$

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

Ebulioskopie 21/30
AB12

látko 1 = rozpouštědlo
látko 2 = rozpouštěná netěkavá látka (vč. případné disociace)
Zvýšení teploty varu roztoku o ΔT kompenzuje Δp . Clausius-Clapeyron:

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

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

$$\Delta T \approx \frac{-\Delta p}{\rho_1^2} \frac{RT_{\text{var},1}^2}{\Delta_{\text{vyp}} H_{m,1}} = \frac{\rho_1^2 m_2 M_1}{\rho_1^2} \frac{RT_{\text{var},1}^2}{\Delta_{\text{vyp}} H_{m,1}} = K_E m_2$$

kde

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

Teplota varu roztoku je vyšší než čistého rozpouštědla za stejného tlaku

Alternativně $\Delta T = K_E i m_2$, kde m_2 = molalita látky a i = van 't Hoffův faktor = počet částic vzniklých rozpouštěním jedné entity látky.

Příklad 22/30
AB12

Při jaké teplotě vře za normálního tlaku polévka s 1 hm.% NaCl? $K_{E,\text{voda}} = 0.513 \text{ K kg mol}^{-1}$. Bramborový škrob, celer, petržel, houby, majoránku, tuk a E 621 (glutamat sodný) zanedbejte.

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

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

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

Alternativní odvození 23/30
AB12

1 = rozpouštědlo, 2 = rozpouštěná látka, tlak je konstantní dG = -SdT + Vdp

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

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

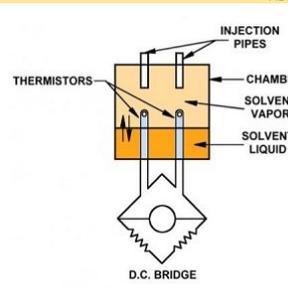
$$= RT_{1,\text{var}} \ln(1 - x_2) \approx -RT_{1,\text{var}} x_2 \approx -RT_{1,\text{var}} M_1 m_2$$

$\Delta T = K_E m_2$ $K_E = \frac{RT_{1,\text{var}}^2 M_1}{\Delta_{\text{vyp}} H_{1,m}} = \text{ebulioskopická konstanta}$

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

Osmometrie tlaku nasycených par 24/30
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.uicnc.com/model-833/>

Vapor pressure osmometry

Rozpustnost plynů v kapalinách 25/30
AB12

látko 1 = rozpouštědlo
látko 2 = rozpouštěný plyn

(g) ideální plyn: $\mu_2^{(g)} = \mu_2^{\circ} + RT \ln \frac{p_2}{p^{\text{st}}}$
(l) ∞ 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 $\mu^{(x)} = \mu^* + a z \mu^* - \mu^{\circ} = RT \ln(p^{\circ}/p^{\text{st}})$ dostaneme

$$K_H = p_2^{\circ}$$

Různá vyjádření Henryho zákona 26/30
AB12

- Pomocí molárního zlomku: $p_2 = K_H x_2, x_2 = \frac{p_2}{K_H}, [K_H] = \text{Pa, MPa, GPa, bar}$ látko 1 = rozpouštědlo
látko 2 = rozpouštěný plyn
- Vyjádření pomocí molality rozpouštěného plynu (NIST aj.):
 $m_2 = K_H^m p_2, [K_H^m] = \text{mol kg}^{-1} \text{ Pa}^{-1}, \text{mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
převod:
 $m_2 = \frac{n_2}{m_1} = \frac{n_2}{n_1 M_1} \approx \frac{1}{M_1 n_1 + n_2} \frac{n_2}{M_1} = \frac{1}{M_1 K_H} p_2 = K_H^m p_2$
- Vyjádření pomocí koncentrace rozpouštěného plynu (atmosférická chemie):
 $c_2 = K_H^c p_2, [K_H^c] = \text{mol dm}^{-3} \text{ Pa}^{-1}, \text{mol L}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
převod:
 $c_2 \stackrel{x_2 \ll 1}{\approx} \frac{p_2}{M_1} \approx \frac{p_2}{M_1} \frac{x_2}{x_2} = \frac{p_2}{M_1 K_H} = K_H^c p_2$
- Další možnosti: pomocí poměru koncentrací plynu (2) v plynné fázi a v kapalině, pomocí objemu pohlceného plynu (za specifikovaných podmínek), aj.

Příklad 27/30
AB12

V **tabulkách NIST** jsme našli pro rozpustnost CO₂ ve vodě za teploty 25 °C několik měření, která kolísají kolem hodnoty

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

Kolik litrů CO₂ 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

$$m_2 = 0.034 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1} \times 1 \text{ bar} = 0.034 \text{ mol kg}^{-1}$$

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

Ze stavové rovnice ideálního plynu:

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

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

Nebo: v 1 kg je $n_1 = 1000/18 = 55.5$ [mol] vody, $x_1 = 0.034/55.5 = 0.00061$,
 $K_H = p/x_1 = 100 \text{ kPa}/0.00061 = 163000 \text{ kPa}$

Rozpustnost plynů v kapalinách 28/30
AB12

- $p_2 = K_H x_2$: čím větší K_H , tím menší rozpustnost
- $m_2 = K_H^m p_2$: čím větší K_H^m , tím větší rozpustnost
- $c_2 = K_H^c p_2$: čím větší K_H^c , tím větší rozpustnost
- s teplotou se K_H většinou zvyšuje
- výjimky: malé molekuly v H₂O, N₂ 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 \ominus solí
- Henryho zákon neplatí při reakci plynu s rozpouštědlem (NH₃, SO₂ ve vodě)
- oxid uhlíčitý ve vodě: nepřilíží přesně, zahrnuje CO₂ a H₂CO₃, disociované formy je málo

Bilance při výpočtech rovnováh a pákové pravidlo 29/30
AB12

V nádobě o objemu $V = 60 \text{ L}$ je $n = 100 \text{ mol}$ jisté látky ve formě kapaliny a plynu. Kapalína 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.

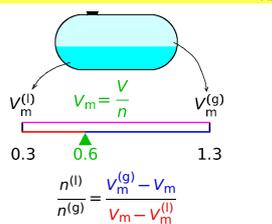
$$n^{(l)} + n^{(g)} = n$$

$$V_m^{(l)} n^{(l)} + V_m^{(g)} n^{(g)} = V$$

$$V_m^{(l)}(n - n^{(g)}) + V_m^{(g)} n^{(g)} = V$$

$$n^{(g)} = \frac{V - n V_m^{(l)}}{V_m^{(g)} - V_m^{(l)}} = n \frac{V_m - V_m^{(l)}}{V_m^{(g)} - V_m^{(l)}} \text{ kde } V_m = \frac{V}{n}$$

$$n^{(l)} = \frac{V - n V_m^{(g)}}{V_m^{(l)} - V_m^{(g)}} = n \frac{V_m - V_m^{(g)}}{V_m^{(l)} - V_m^{(g)}}$$



celkový: $V_m = 60 \text{ L} / 100 \text{ mol} = 0.6 \text{ L mol}^{-1}$

$\frac{n^{(g)}}{n} = \frac{V_m - V_m^{(l)}}{V_m^{(g)} - V_m^{(l)}} = \frac{0.6 - 0.3}{1.3 - 0.3} = 0.3, n^{(g)} = 30 \text{ mol}$

$\frac{n^{(l)}}{n} = \frac{V_m - V_m^{(g)}}{V_m^{(l)} - V_m^{(g)}} = \frac{1.3 - 0.6}{1.3 - 0.3} = 0.7, n^{(l)} = 70 \text{ mol}$

A ještě jeden příklad 30/30
AB12

Příklad. Koexistující kapalná 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?

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

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

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

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

Nebo řešením rovnic:

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

$$\bar{n} x_1 + \bar{n} x_1 = n_1$$

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