

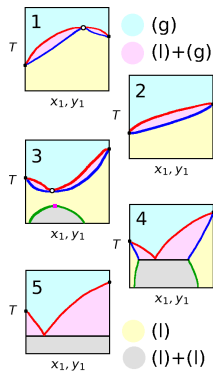
Binární směsi tekutin – shrnutí

1/33
AB13

Diagramy teplota-složení za [p]

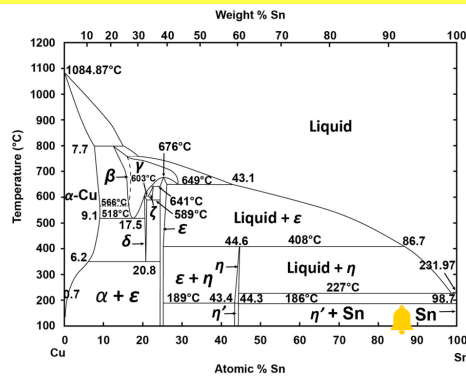
Mísitelnost:

- úplná:
 - $\gamma_i < 1$: azeotrop s maximem bodu varu (voda + HCl) 1
 - $\gamma_i \approx 1$: skoro ideální roztok (benzen + toluen) 2
 - $\gamma_i > 1$: azeotrop s minimem bodu varu (voda+ethanol) 3
- omezená: voda + butanol ($\gamma_i^{\text{dost}} > 1$) + heteroazeotrop 4
- (skoro) nemísitelné: voda + benzen ($\gamma_i > 1$) + heteroazeotrop ... 5
 - bod varu čisté složky
 - azeotropický bod
 - kritický bod kapalina–kapalina
 - křivka rosných bodů
 - křivka bodů varu
 - křivka rovnováhy kapalina–kapalina (binodála)
 - tři fáze v rovnováze (heteroazeotrop)



Rovnováha kapalina–tuhá fáze: ochutnávka (Cu + Sn)

6/33
AB13



credit: Wikipedia: Charlie Sanabria

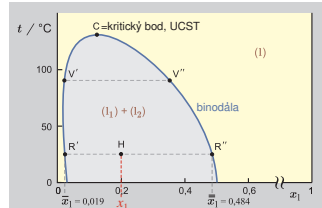
Kritický bod kapalina–kapalina

2/33
AB13

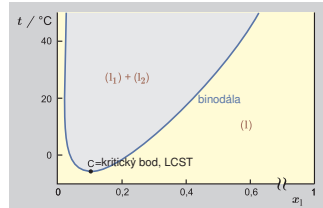
Kritický bod v kapaliné oblasti:

- složení fází se k sobě přibližuje, až fáze splynou
- stejně univerzální chování jako kritický bod kapalina–pára

credit: obrázky Řehák



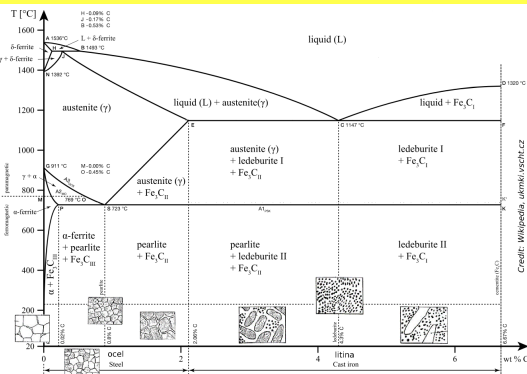
horní kritická rozpouštěcí teplota (UCST, upper critical solution temperature) častá, protože teplota podporuje míšení (voda + vyšší alkoholy)



dolní kritická rozpouštěcí teplota (LCST, lower critical solution temperature) méně častá (dipropylamin + voda)

Rovnováha kapalina–tuhá fáze: ochutnávka (Fe + C)

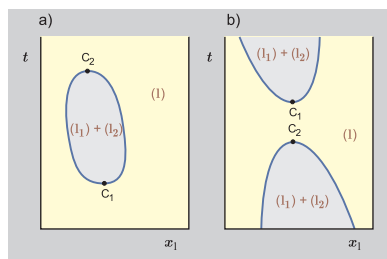
7/33
AB13



credit: Wikipedia: Jirka Šesták

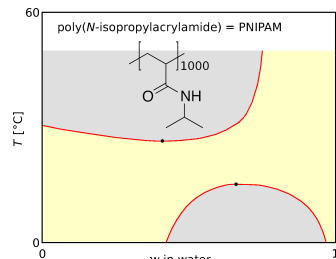
Další případy

+ 3/33
AB13



- uzavřená křivka (voda + nikotin, voda + tetrahydrofuran)
- dvě křivky (S + aromatics, některé roztoky polymerů)

credit: Řehák; PNIPAM: Halperin et al.



Rovnováha kapalina–tuhá fáze: úvod

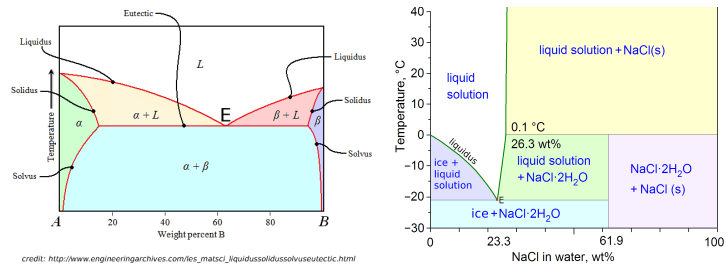
8/33
AB13

Angl. solid–liquid equilibrium, SLE

- likvidus (likvidus) při chlazení taveniny vypadnou první krystaly
- solidus při zahřívání krystalů se objeví tavenina
- E = eutektikum tavenina má stejné složení jako směs krystalů

u VLE tomu odpovídá:

- rosný bod
- bod varu
- heteroazeotrop

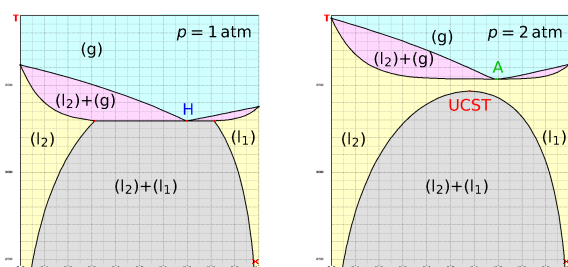


credit: http://www.engineeringarchives.com/tes_matsci_liquidusolidusolveutectic.html

credit: Wikipedia: Muzikant, modified by JK

VLE: Změna tlaku

nsk/panim.sh 4/33
AB13



Systém s heteroazeotropem se při zvýšení tlaku může změnit na systém s UCST a azeotropem.

Příklad: voda + butanol

Založeno na výpočtu pomocí Redlichovy–Kwongovy rovnice pro (1) = „benzen“, (2) = „toluen“ s modifikovaným členem $a_{12} = 0.83 \sqrt{a_1 a_2}$.

SLE: trochu teorie pro látky mísitelné v (l), nemísitelné v (s)

9/33
AB13

Čára —: pevná látka = 1, kapalina je ideální roztok látky (2) v přebytku (1)

$$\mu_1^{(s)}(T) = \mu_1^{(l)}(T) + RT \ln x_1$$

$$0 = \Delta_{\text{tání}} G_{m,1}(T) + RT \ln x_1$$

vydělíme RT: $\ln x_1 = -\frac{\Delta_{\text{tání}} G_{m,1}(T)}{RT}$

a zderivujeme podle T, čímž dostaneme entalpii, kterou aproximujeme konstantou

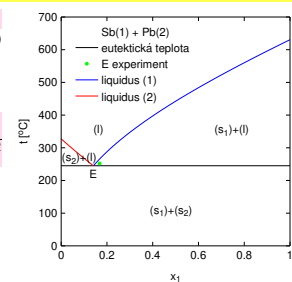
$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}}{RT^2}$$

Počáteční podmínka: $x_1 = 1$ pro $T = T_{\text{tání}}$.

Pro $\Delta_{\text{tání}} H_{m,1} = \text{const}$ integrujeme podél křivky:

$$\left[\ln x_1\right]_1^{x_1} = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}}{R} \left[-\frac{1}{T'}\right]_{T_{\text{tání}}}^T$$

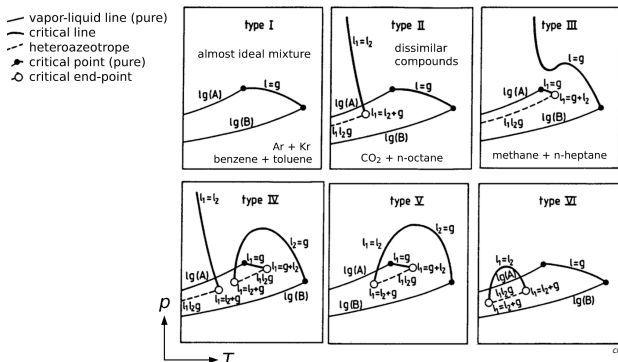
$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{tání}}} - \frac{1}{T}\right)$$



Platí tím přesněji, čím méně máme látky 2 v látce 1, tj. pro $x_1 \approx 1$
 $\gamma_i > 1 \Rightarrow$ zahnutí nahoru
 $\gamma_i < 1 \Rightarrow$ zahnutí dolů

Typy VLE diagramů

nsk/ptx3d.sh; nsk/bt83-pt.sh + 5/33
AB13



credit: van Konyenburg & Scott

SLE: Alternativní odvození zrušeno 2024

+ 10/33
AB13

Alternativní odvození bez integrace

$$\mu_1^{(s)}(T_{\text{tání}}) = \mu_1^{(l)}(T_{\text{tání}}) + RT \ln 1$$

$$\mu_1^{(s)}(T) = \mu_1^{(l)}(T) + RT \ln x_1$$

$$0 = \Delta_{\text{tání}} G_{m,1}(T) + RT \ln x_1$$

$$0 = \Delta_{\text{tání}} G_{m,1}(T) - \Delta_{\text{tání}} G_{m,1}(T_{\text{tání}}) + RT \ln x_1$$

$$0 \approx (T - T_{\text{tání}}) \left(-\Delta_{\text{tání}} S_{m,1}(T_{\text{tání}}) + RT \ln x_1\right)$$

$$0 = \frac{(T_{\text{tání}} - T) \Delta_{\text{tání}} H_{m,1}(T_{\text{tání}})}{T_{\text{tání}}} + RT \ln x_1$$

$$0 = \frac{(T_{\text{tání}} - T) \Delta_{\text{tání}} H_{m,1}(T_{\text{tání}})}{RT T_{\text{tání}}} + \ln x_1$$

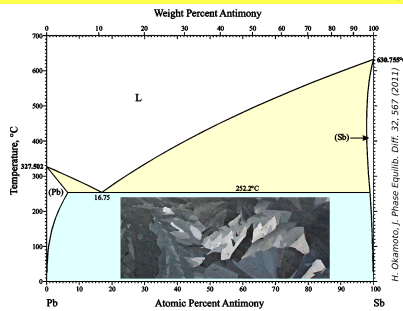
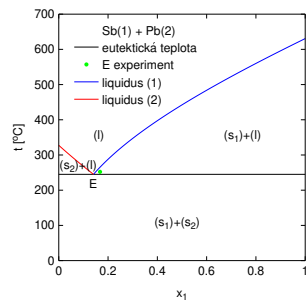
$$\ln x_1 = \frac{(T - T_{\text{tání}}) \Delta_{\text{tání}} H_{m,1}(T_{\text{tání}})}{RT T_{\text{tání}}}$$

$$\ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{tání}}} - \frac{1}{T}\right)$$

$\Delta_{\text{tání}} S_{m,1}$ nezávisí na T

Case study: Sb+Pb

11/33
AB13



Pozn.: Pb+Sn vypadá podobně (pájka), Pb+Sb+Sn = litovina

Pozn.: Je-li místo L tuhý roztok, je to eutektoid, např. $\gamma + \alpha + \text{Fe}_3\text{C(II)}$

credit: <https://educalingo.com/en/dic-en/crystallite>

Kryoskopie

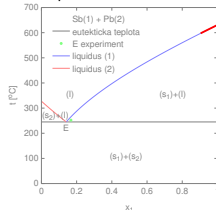
12/33
AB13

$x_1 \approx 1$: Látka (2) se (alespoň omezeně) rozpouští v rozpouštědle (1), ale v pevné fázi (1) netvoří s rozpouštědlem tuhý roztok $\Rightarrow$ pokles teploty tání.

$$\ln x_1 = \frac{\Delta t_{\text{tání}} H_{m,1}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{tání}}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\ln(1 - x_2) \approx -x_2 = \frac{\Delta t_{\text{tání}} H_{m,1}}{R} \frac{T - T_{\text{tání}}}{T T_{\text{tání}}} \approx \frac{\Delta t_{\text{tání}} H_{m,1}}{R} \frac{T - T_{\text{tání}}}{T_{\text{tání}}^2}$$

$$-M_1 m_2 \approx \frac{\Delta t_{\text{tání}} H_{m,1}}{R} \frac{\Delta T}{T_{\text{tání}}^2}$$



Snížení teploty tání krystalu po přidání rozpouštědla:

$$\Delta T = -K_K m_2 \quad K_K = \frac{RT_{\text{tání}}^2 M_1}{\Delta t_{\text{tání}} H_{m,1}} = \text{kryoskopická konstanta}$$

někdy $K_f = -K_K$
s van 't Hoffovým faktorem:
 $\Delta T = K_f m_2^{\text{nesoc.}}$

Zvýšení teploty varu rozpouštědla po přidání rozpouštědla:

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

Příklad

13/33
AB13

Kdy začne mrznout pivo?

- 4.5 obj.% alkoholu (2), ostatní látky zanedbáme
- $K_{K,\text{voda}} = 1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$
- hustota ethanolu = 0.8 g cm^{-3}

100 mL piva:

- (2) 4.5 mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 $\approx 0.8 \text{ g mL}^{-1} \times 4.5 \text{ mL} = 3.6 \text{ g}$
 $\approx 3.6 \text{ g} / 46 \text{ g mol}^{-1} = 0.078 \text{ mol}$
- (1) 95.5 mL $\text{H}_2\text{O} \approx 0.0955 \text{ kg}$

$$m_2 = 0.078 \text{ mol} / 0.0955 \text{ kg} = 0.82 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\Delta T = -m_2 K_{K,\text{voda}} = -1.5 \text{ K}$$

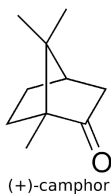
Pivo mrzne při -1.5°C

Koligativní vlastnosti – shrnutí

14/33
AB13

Odezva závisí jen na počtu molekul (molů) rozpuštěných látek

- zvýšení bodu varu (ebulioskopie), $\Delta T = K_E m_2 = K_E \frac{m_2}{m_1 M_1}$
- snížení bodu tání (kryoskopie), $\Delta T = -K_K m_2 = -K_K \frac{m_2}{m_1 M_1}$
např. kafr (camphor): $K_K = 40 \text{ K kg mol}^{-1}$, $t_{\text{tání}} = 176^\circ\text{C}$
jiný zdroj: $K_K = 37.7(14) \text{ K kg mol}^{-1}$, $t_{\text{tání}} = 178.4^\circ\text{C}$
- osmotický tlak, $\Pi = c_2 RT = \frac{m_2}{V M_2} RT$
- tlak plynu, $p = nRT/V = cRT = \frac{m}{V M_2} RT$ (jen plyny či těžké látky)

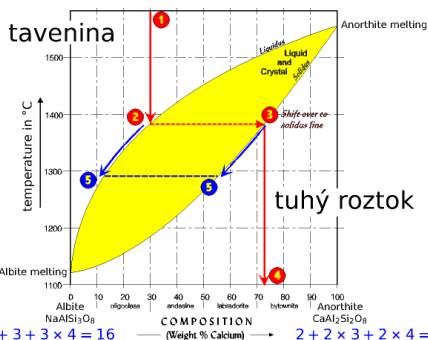


Použití: stanovení molárních hmotností

Přesnost: ebulioskopie < kryoskopie < osmetrie tlaku nasycených par < membránová osmetrie

SLE: Složky mísitelné v (I) i (s)

15/33
AB13



téměř ideální chování v (s) i (I)

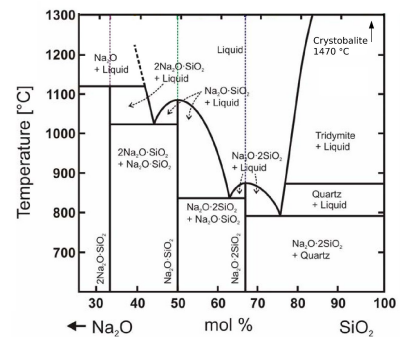
řada minerálů typu plagioklas (druh živce)

credit: <http://csmgeo.csm.jmu.edu/geolab/fichter/ignrx/solidsof.html>

SLE: krystal (sloučenina) taje (disociuje při tání)

16/33
AB13

- příklad: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ + tavenina $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
- sloučenina netvoří tuhý roztok
- kongruentní (=nemění se složení) bod tání krystalu (sloučeniny)
- horizontální tečna



Horizontální tečna u kongruentního tání

+ 17/33
AB13

Krystal (sloučenina) AB kongruentně taje na A + B
Předpoklad: tavenina je ideální směs

Za teploty T a $x = x_A$:

$$\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B = \mu_A^* + \mu_B^* + RT \ln x + RT \ln(1 - x)$$

$$-\Delta t_{\text{tání}} G_m = RT \ln[x(1 - x)]$$

kde $\Delta t_{\text{tání}} G_m = \mu_A^* + \mu_B^* - \mu_{AB}$.

Vydělíme RT a zderivujeme podle T :

$$\frac{\Delta t_{\text{tání}} H_m}{RT^2} = \left(\frac{\partial \ln[x(1 - x)]}{\partial T} \right)$$

A integrujeme podél křivky:

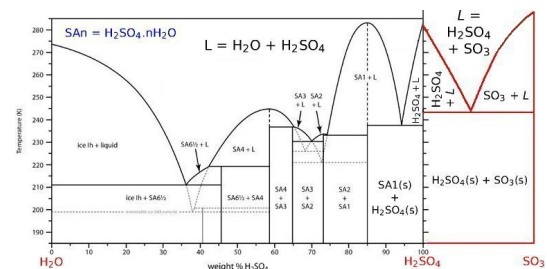
$$\frac{\Delta t_{\text{tání}} H_m}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_{\text{tání}}}^T = \left[\ln[x(1 - x)] \right]_{1/2}^x = \ln[x(1 - x)] - \ln\left[\frac{1}{2}(1 - \frac{1}{2})\right]$$

$$\frac{\Delta t_{\text{tání}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{tání}}} - \frac{1}{T} \right) = \ln[4x(1 - x)] = \ln[1 - (2x - 1)^2] \approx -(2x - 1)^2$$

Ize zobecnit na neideální roztok

SLE: Sloučenina existuje v kapalně fázi

18/33
AB13



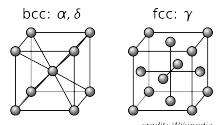
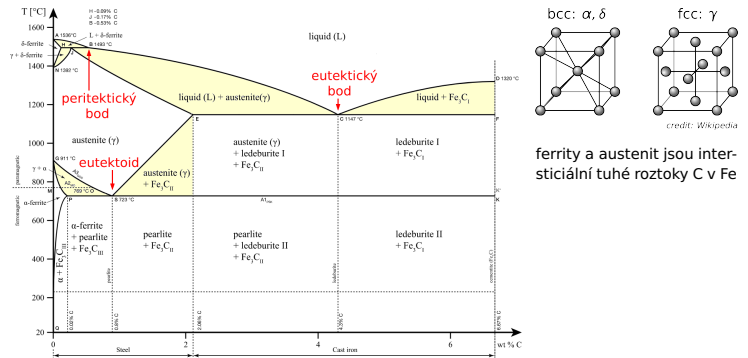
H_2SO_4 je stabilní i v kapalně fázi

diagram $[\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3]$ se rozpadne na $[\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{H}_2\text{SO}_4-\text{SO}_3]$
pro H_2SO_4 (tj. 1 mol $\text{H}_2\text{O} + 1$ mol SO_3) není horizontální tečna

část od H_2SO_4 do SO_3 je domalována kvalitativně

SLE: peritektikum, eutektikum, eutektoid

19/33
AB13

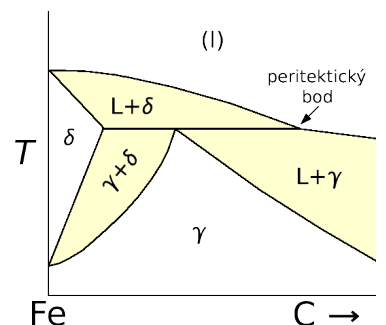


ferrity a austenit jsou intersticiální tuhý roztoky C v Fe

SLE: systém s peritektickou přeměnou

20/33
AB13

- látky částečně mísitelné v tuhé fázi
- neomezeně mísitelné v kapalně fázi
- velký rozdíl teplot tání čistých látek
- při tání γ vzniká δ + kapalina jiného složení (inkongruentní tání)

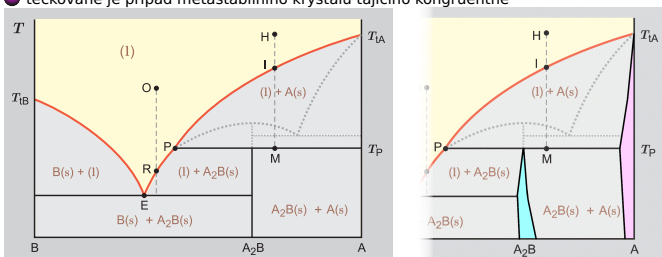


SLE: sloučenina se rozpadá ještě v tuhé fázi

21/33
AB13

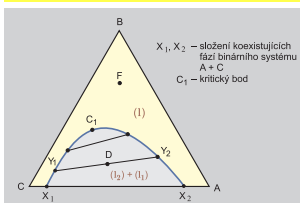
- příklad: $A - A_2B - B$, nemísitelné v (s), $A + B$ v (l)
- inkongruentní (=kapalina má jiné složení) bod tání krystalu (sloučeniny) A_2B
- P je peritektický bod
- tečkovně je případ metastabilního krystalu tajícího kongruentně

credit: obrázky K. Řehák

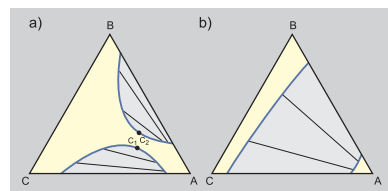


Typy diagramů I

26/33
AB13



← A=voda, B=ethanol, C=butanol
↓ A=akrylonitril, B=voda, C=ethanol
A=voda, B=butanol, C=pentanol ↓

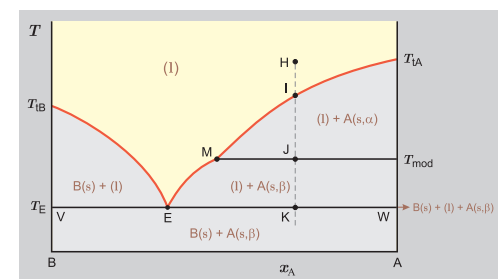


- binodála — $v = k - f + 2 - C = 1$, protože $k = 3, f = 2, C = 2([p, T])$
- konoda (spojovací úsečka, tie line) (např. $Y_1 - D - Y_2$)
- kritický bod (C): $v = k - f + 2 - C = 1$, protože $k = 3, f = 1, C = 4 = 2(\text{krit. bod}) + 2([p, T])$
- pákové pravidlo

SLE: dvě modifikace

22/33
AB13

- látky nemísitelné v tuhé fázi
- neomezeně mísitelné v kapalně fázi
- látka A má dvě modifikace, α ($T > T_{\text{mod}}$) a β



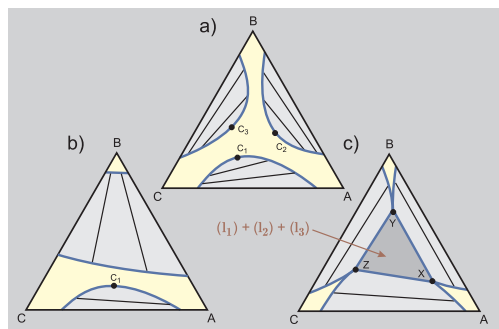
$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}}{RT^2}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1}\right)_p = \frac{RT^2}{x_1 \Delta_{\text{tání}} H_{m,1}}$$

← zlom, protože entalpie tání se liší

Typy diagramů II

27/33
AB13

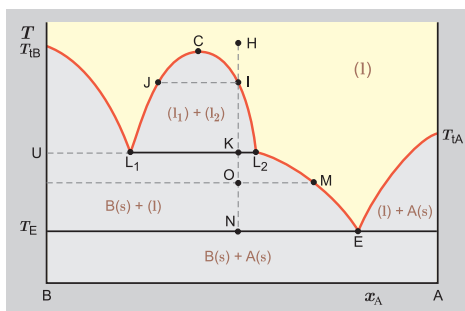


a) A=akrylonitril, B=voda, C=diethylether, c) voda+anilin+heptan

SLE + omezená mísitelnost v (l)

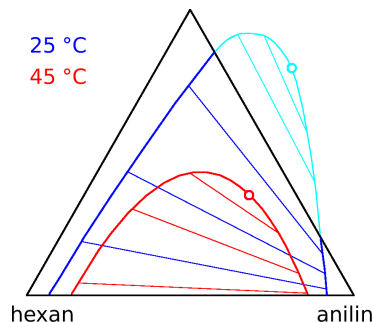
23/33
AB13

- složky A a B jsou nemísitelné v tuhé fázi
- částečná nemísitelnost v kapalně fázi



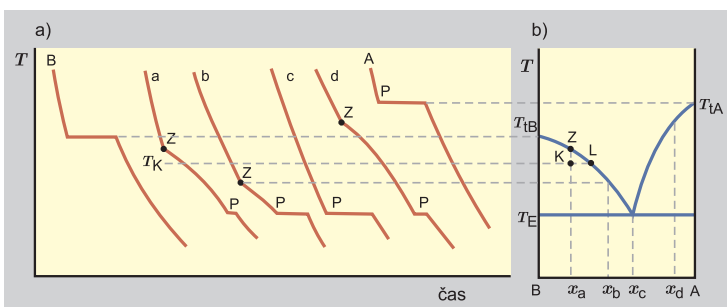
mz <https://demonstrations.wolfram.com/EffectOfTemperatureOnSolubilityOfAnilineMethylcyclopentaneHe/> 28/33
Vliv teploty AB13

methylcyclopentan



Termická analýza

24/33
AB13



- prodleva ($v = 1 \rightarrow v = 0$): čistá látka, eutektikum, sloučenina; DSC: píků
- zlom ($v \rightarrow v - 1$): krystalizace z roztoku (změna složení); DSC: skok

DSC = Differential Scanning Calorimetry

Nernstův rozdělovací zákon

29/33
AB13

- kapaliny O + W se nemísí
 - A (libovolné skupenství) se rozpouští málo v obou
- O(l) s malým množstvím A: $a_A^{(O)} = x_A^{(O)} \gamma_A^{(O)}$
W(l) s malým množstvím A: $a_A^{(W)} = x_A^{(W)} \gamma_A^{(W)}$

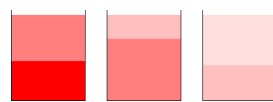
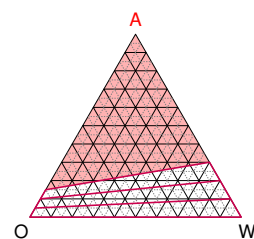
standardní stav • pro všechny látky

$$a_A^{(O)} = a_A^{(W)} \Rightarrow \frac{x_A^{(O)} \gamma_A^{(O)}}{x_A^{(W)} \gamma_A^{(W)}} = \frac{\gamma_A^{(W)}}{\gamma_A^{(O)}} = K_{Nc}, \text{ častěji: } \frac{C_A^{(O)}}{C_A^{(W)}} = K_{Nc}$$

K_N = (Nernstův) rozdělovací koeficient, často se značí P

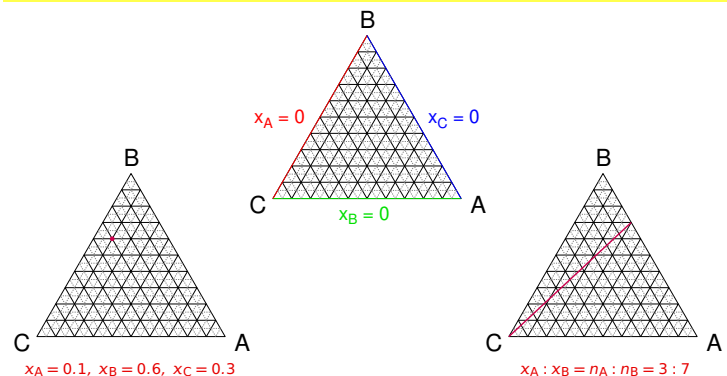
Při disociaci má každá forma svůj rozdělovací (partition) koeficient P, suma = distribuční (distribution) koeficient, ozn. D.

Použití: $\log_{10} P_{OW}$ (O = n-oktanol, W = voda) se běžně používá pro charakterizaci organických látek (léků, polutantů) $\approx$ lék v membráně / ve vodě



Ternární systémy - trojúhelníkové diagramy [p, T]

25/33
AB13



Nernstův rozdělovací zákon - příklad

30/33
AB13

Příklad. Nernstův koeficient pro rozdělení jodu mezi tetrachlormethan a vodu je $K_{Nc} = 85$. Máme 1 L vodního roztoku s koncentrací 0.3 g/L. Kolik jodu zbyde v roztoku po trojném vytřepání vždy s 1 dL tetrachlormethanu?

$$\text{Dvě rovnice: } m_{I_2} = m_{I_2}^{(H_2O)} + m_{I_2}^{(CCl_4)}, \quad \frac{m_{I_2}^{(CCl_4)}}{V_{CCl_4}} : \frac{m_{I_2}^{(H_2O)}}{V_{H_2O}} = K_{Nc}$$

$$\text{Z druhé vyjádříme } m_{I_2}^{(CCl_4)} \text{ a dosadíme do první: } m_{I_2} = m_{I_2}^{(H_2O)} + m_{I_2}^{(H_2O)} \frac{V_{CCl_4}}{V_{H_2O}} K_{Nc}$$

$$\text{Po jednom vytřepání: } m_{I_2}^{(H_2O)} (1 \times) = \frac{m_{I_2}}{1 + \frac{V_{CCl_4}}{V_{H_2O}} K_{Nc}} = \frac{0.3 \text{ g}}{1 + \frac{0.1}{1} \times 85} = \frac{0.3 \text{ g}}{9.5} = 0.03158 \text{ g}$$

$$\text{Tři vytřepání: } m_{I_2}^{(H_2O)} (3 \times) = \frac{m_{I_2}}{\left(1 + \frac{V_{CCl_4}}{V_{H_2O}} K_{Nc}\right)^3} = \frac{0.3 \text{ g}}{9.5^3} = 0.35 \text{ mg}$$

Látka ve směsném rozpouštědle

jkv -Wn -gS pic/NaClwaterMeOH2x.png 31/33
AB13

Příklad. Do 100 g nasyceného roztoku NaCl ve vodě jsme přilili 100 g methanolu. Kolik NaCl se vysráží?

A_1 = nasycený o NaCl ve vodě:

$$w_{\text{NaCl}} = 26.4\% \text{ (z diagramu)}$$

$$m(\text{NaCl}) = 26.4 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 73.6 \text{ g}$$

A_2 = složení směsného rozpouštědla:

$$w_{\text{MeOH}} = \frac{m(\text{MeOH})}{m(\text{MeOH}) + m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{100}{100 + 73.6} = 57.6\%$$

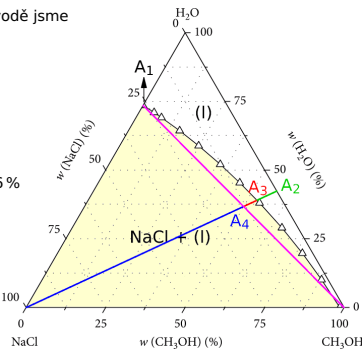
vynešeme do grafu a spojíme s čistým NaCl

A_3 = nasycený o NaCl ve směs. rozpouštědle

A_4 = naše směs

Vysráží se:

$$\begin{aligned} \text{---} \times m(\text{NaCl}) &= \frac{58 \text{ pix}}{1009 \text{ pix}} \times 26.4 \text{ g} \\ \text{---} + \text{---} &= \underline{1.52 \text{ g}} \end{aligned}$$



credit: <https://doi.org/10.1155/2018/4849639>

Dvě soli v roztoku: alternativní řešení

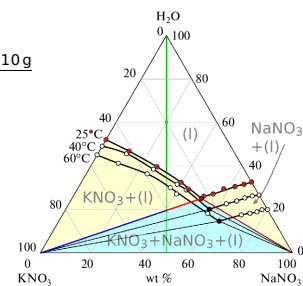
jkv -Wn -gS pic/KNO2NaNO3H2Osolxx.png 33/33
AB13

NaNO₃ začne krystalizovat v bodě, kdy je složení heterogenní směsi roztok + KNO₃ dáno bodem průtnutí zelené a červené úsečky = 20 % vody a po 40% solí

Protože množství solí známe, je to 100 + 200 + 200 = 500 g zahuštěného roztoku

Z pákového pravidla množství KNO₃:

$$\begin{aligned} \text{---} \times 500 \text{ g} &= \frac{79 \text{ pix}}{365 \text{ pix}} \times 500 \text{ g} = 108 \text{ g} \approx \underline{110 \text{ g}} \\ \text{---} + \text{---} & \end{aligned}$$



Dvě soli v roztoku

32/33
AB13

Příklad. Máme 1 kg roztoku obsahujícího 20 hm.% NaNO₃ a 20 hm.% KNO₃. Odpařujeme vodu při 25 °C.

a) Jaká sůl začne krystalizovat jako první? Jaká je koncentrace roztoku v tomto okamžiku?

b) Kolik jí získáme? (Tím se míní v relativně čistém stavu – než začne krystalizovat i druhá sůl.)

a) KNO₃, asi 31 hm.% + 31 hm.%

b) Bod nasycení oběma solemi:

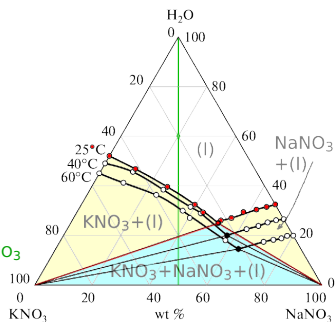
51 % NaNO₃, 23 % KNO₃, 26 % H₂O

Na začátku: 200 g obou solí

V trojném bodě v o: 51 % 200 g NaNO₃

$$23\% \text{ } \frac{200 \text{ g} \times 23}{51} = 90 \text{ g KNO}_3$$

Zkrystalizovalo 200 g – 90 g = 110 g KNO₃



credit: DOI: 10.1134/S0036023615030122