

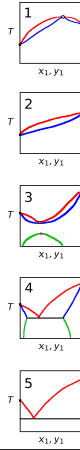
Binární směsi tekutin – shrnutí

1/32
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 ($\gamma_i > 1$) + heteroazeotrop 4
- prakticky nemísitelné: voda + benzen ($\gamma_i \gg 1$) + 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)

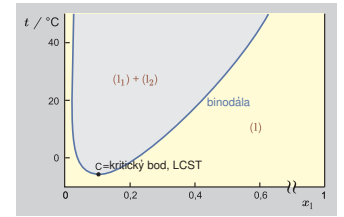
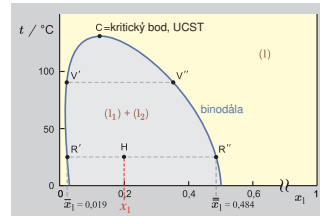


Kritický bod kapalina–kapalina

2/32
AB13

Kritický bod v kapalné oblasti:

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

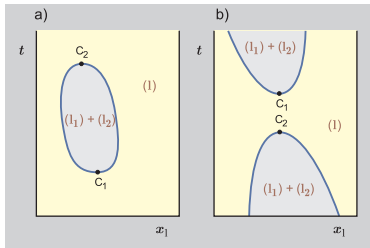


horní kritická rozpouštěcí teplota (UCST, upper critical solution temperature) častá, protože teplota podporuje míšení (voda + vyšší alkoholy)

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

Obskurní případy

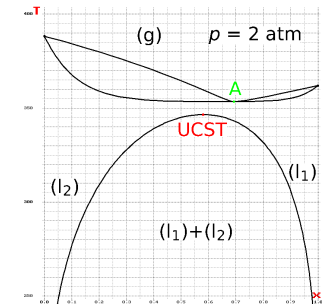
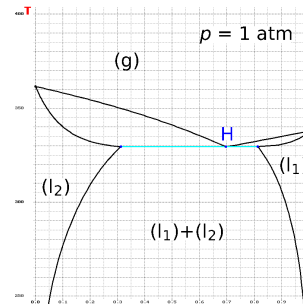
+ 3/32
AB13



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

VLE: Změna tlaku

4/32
AB13

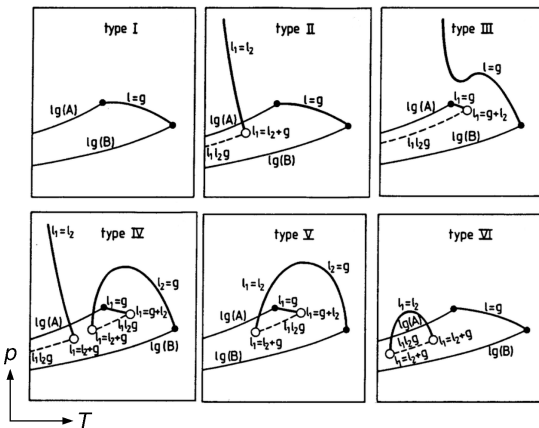


Systém s heteroazeotropem se při zvýšení tlaku může změnit na systém s UCST a azeotropem.

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

Typy VLE diagramů

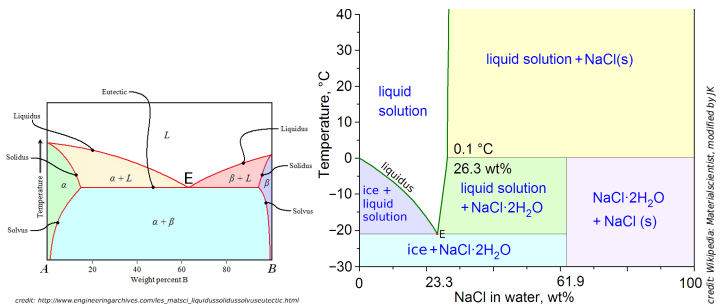
5/32
AB13



Rovnováha kapalina–tuhá fáze (SLE)

6/32
AB13

- liquidus (likvidus) $\hat{=}$ rosný bod pro VLE
- solidus $\hat{=}$ bod varu pro VLE
- E = eutektikum $\hat{=}$ heterogenní azeotrop pro VLE



Složité – polymorfismus, sloučeniny, tuhé roztoky ...

SLE: mísitelné v (l), nemísitelné v (s)

7/32
AB13

Čára —: pevná látka = 1, kapalina je ideální roztok (2) v přebytku (1), $p = \text{const}$

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

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

Vydělíme RT a zderivujeme:

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

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

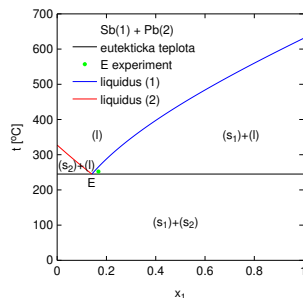
$\Delta_{\text{tání}} H_{m,1} = \text{const}$ integrujeme:

$$\left[\ln x_1 \right]_{x_1=1}^{x_1} = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_{\text{tání}}}^T$$

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

Platí tím přesněji, čím méně máme látky 2 v látce 1, tj. pro $x_1 \approx 1$

$\gamma_i > 1 \Rightarrow$ zahnutý nahoru, $\gamma_i < 1 \Rightarrow$ zahnutý dolů



Použili jsme vzorec:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

SLE: mísitelné v (l), nemísitelné v (s)

+ 8/32
AB13

Alternativní odvození bez integrace

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

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

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

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

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

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

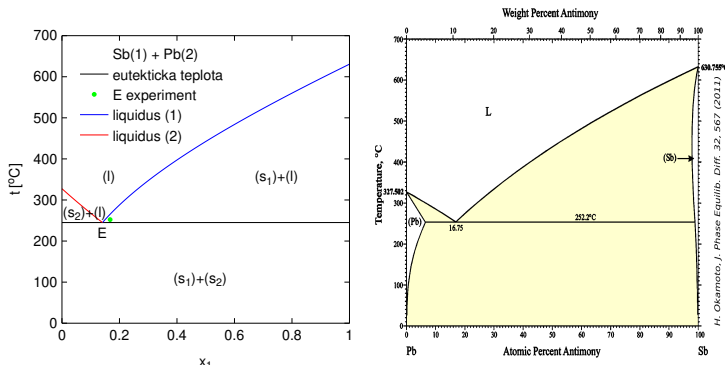
$$0 = \frac{(T_{\text{tání}} - T)(\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}(T_{\text{tání}}))}{RT T_{\text{tání}}} + \ln x_1$$

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

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

Case study: Sb+Pb

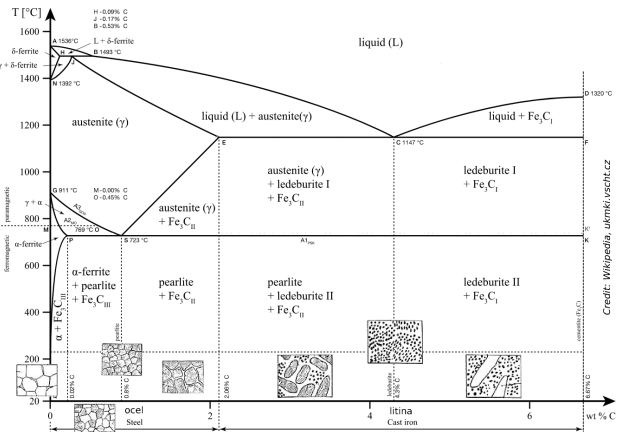
9/32
AB13



Pozn.: Pb+Sn vypadá podobně (pájka), Pb+Sb+Sn = liteřina
Pozn.: Je-li místo L tuhý roztok, je to eutektoid, např. $\gamma + \alpha + \text{Fe}_3\text{C(II)}$

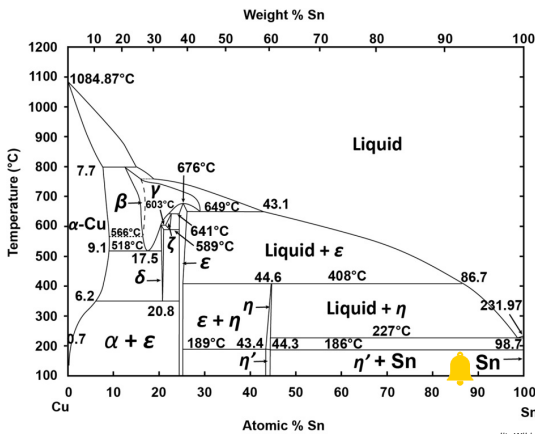
Příklad: Fe + C

10/32
AB13



Příklad: Cu + Sn

11/32
AB13



Příklad

13/32
AB13

Kdy začne mrznout pivo?
- 4.5 obj.% alkoholu(2), ostatní látky zanedbáme
- $K_{K,voda} = 1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$
- hustota ethanolu = 0.8 g cm^{-3}
100 mL piva:
● (2) $4.5 \text{ mL C}_2\text{H}_5\text{OH}$
 $\hat{=} 0.8 \text{ g mL}^{-1} \times 4.5 \text{ mL} = 3.6 \text{ g}$
 $\hat{=} 3.6 \text{ g} / 46 \text{ g mol}^{-1} = 0.078 \text{ mol}$
● (1) $95.5 \text{ mL H}_2\text{O} \hat{=} 0.0955 \text{ kg}$
 $m_2 = 0.078 \text{ mol} / 0.0955 \text{ kg} = 0.82 \text{ mol kg}^{-1}$
 $\Delta T = -m_2 K_{K,voda} = -1.5 \text{ K}$
Pivo mrzne při $-1.5 \text{ }^\circ\text{C}$

Kryoskopie

12/32
AB13

$x_1 \approx 1$: Látk(2) se (alespoň omezeně) rozpouští v rozpouštěd(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 rozpouštěnce:

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

Zvýšení teploty varu rozpouštědla po přidání rozpouštěnce:

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

Koligativní vlastnosti - shrnutí

14/32
AB13

závisí jen na počtu molekul (molů) rozpuštěných látek.

- zvýšení bodu varu (ebulioskopie), $\Delta T = K_E m_2 = K_E \frac{m_2}{m_1 M_2}$
- snížení bodu tání (kryoskopie), $\Delta T = -K_K m_2 = -K_K \frac{m_2}{m_1 M_2}$
např. kafr $K_K = 40 \text{ K kg mol}^{-1}$, $t_f = 176 \text{ }^\circ\text{C}$.
- osmotický tlak, $\Pi = c_2 R T = \frac{m_2}{V M_2} R T$
- tlak plynu, $p = n R T / V = c R T = \frac{m}{V M_2} R T$ (jen plyny či těkavé látky)

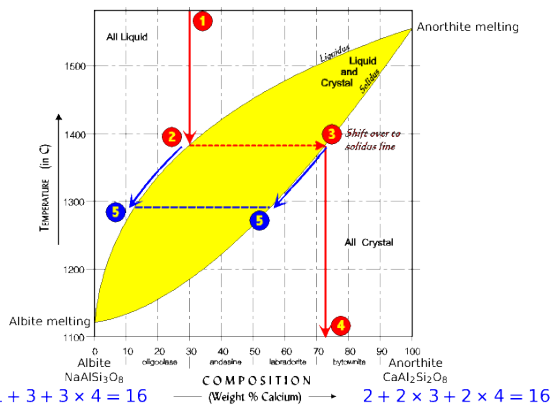
Použití: stanovení molárních hmotností

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



Složky mísitelné v (l) i (s)

15/32
AB13

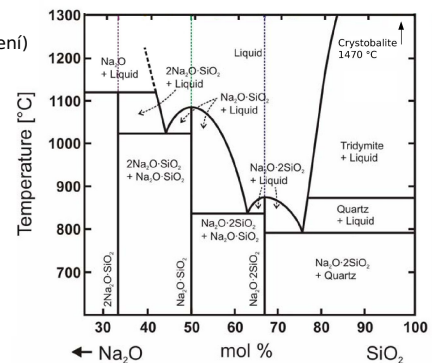


řada minerálů typu plagioklas (druh živce) [credit: http://csmgeo.csm.jmu.edu/geollab/fichter/ignrx/solidsol.html](http://csmgeo.csm.jmu.edu/geollab/fichter/ignrx/solidsol.html)

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

16/32
AB13

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



Horizontální tečna u kongruentního tání

17/32
AB13

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

Za teploty T a $x = x_A$:

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

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

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

Vydělíme RT a zderivujeme podle T :

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

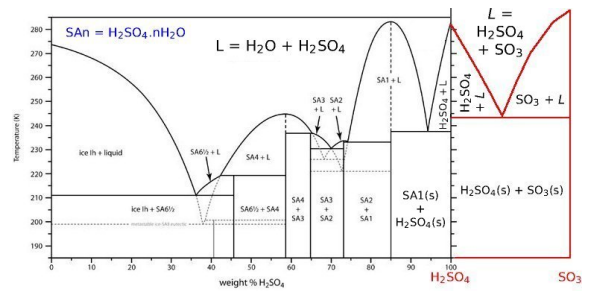
$$\frac{\Delta_{\text{tání}}H_m}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_{\text{tání}}} = \left[\ln[x(1-x)] \right]_{1/2}^x$$

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

lze zobecnit na neideální roztok

Sloučenina existuje v kapalně fázi

18/32
AB13



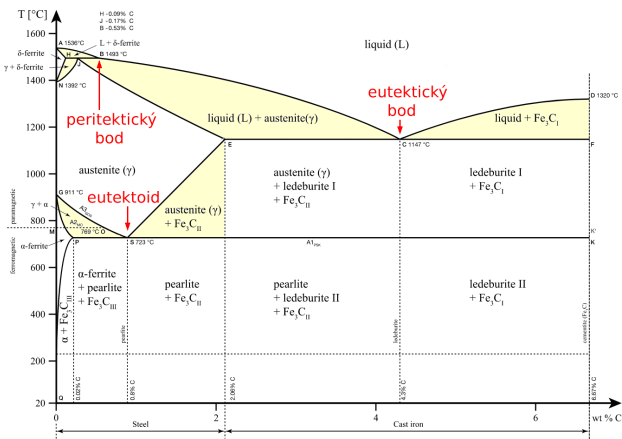
H_2SO_4 je stabilní i v kapalně fázi – diagram se rozpadne na dva: $(H_2O+SO_3) = (H_2O+H_2SO_4) + (H_2SO_4 + (H_2SO_4))$

$x_1 = 1/2$ pro $(H_2O+SO_3) = H_2SO_4$ – není horizontální tečna

část od H_2SO_4 do SO_3 je domalována kvalitativně

SLE: systém s peritektickou přeměnou

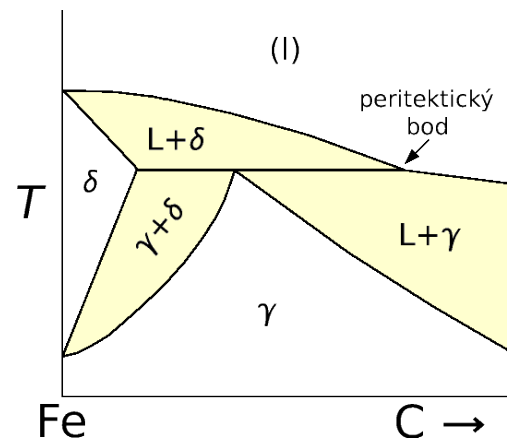
19/32
AB13



SLE: systém s peritektickou přeměnou

20/32
AB13

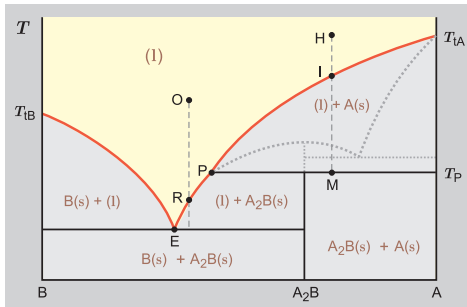
- látky částečně mísitelné v tuhé fázi
- neomezeně mísitelné v kapalně fázi
- velký rozdíl teplot tání čistých látek
- při tání γ vzniká δ + kapalina jiného složení (inkongruentní tání)



SLE: sloučenina se rozpadá ještě v tuhé fázi

21/32
AB13

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



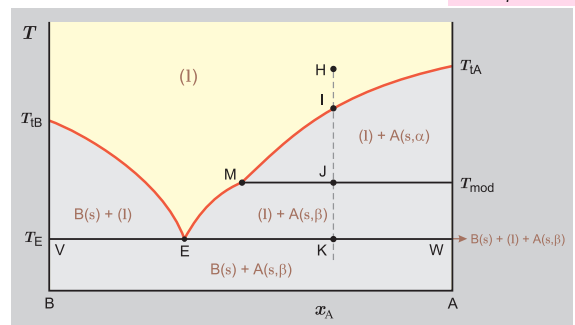
SLE: dvě modifikace

22/32
AB13

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

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

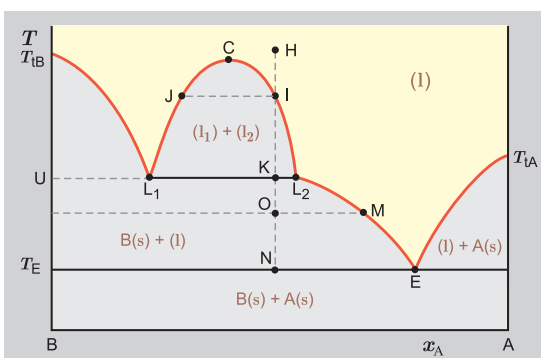
$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p = \frac{RT^2}{x_1 \Delta_{\text{tání}}H_{m,1}}$$



SLE + omezená mísitelnost v (l)

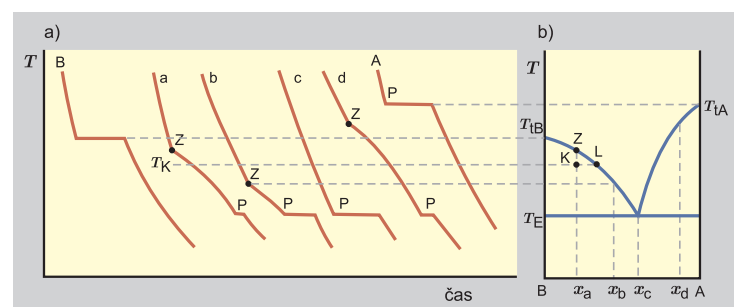
23/32
AB13

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



Termická analýza

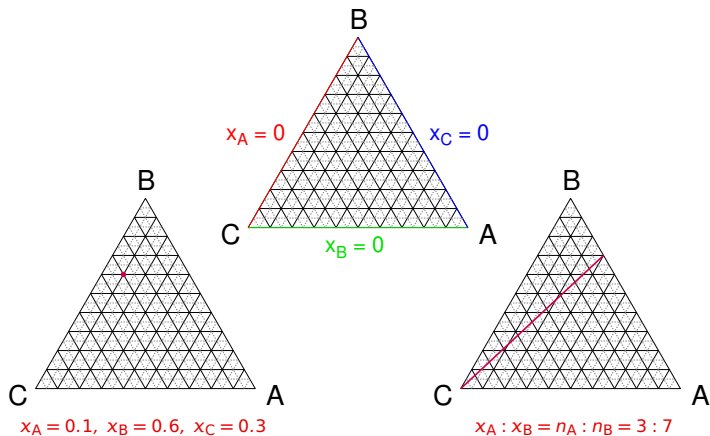
24/32
AB13



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

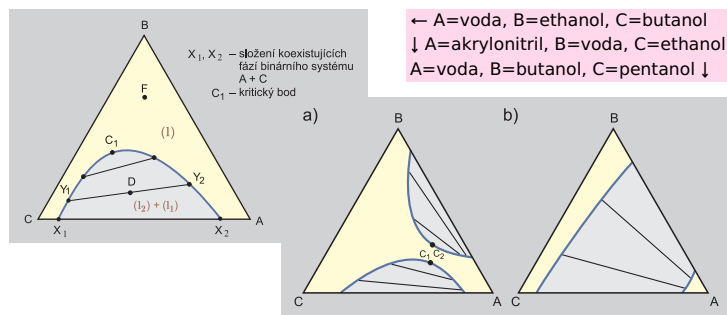
Ternární systémy – trojúhelníkové diagramy [p, T]

25/32
AB13



Typy diagramů I

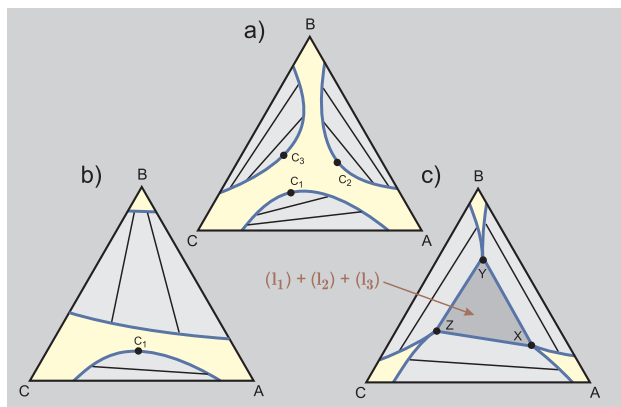
26/32
AB13



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

Typy diagramů II

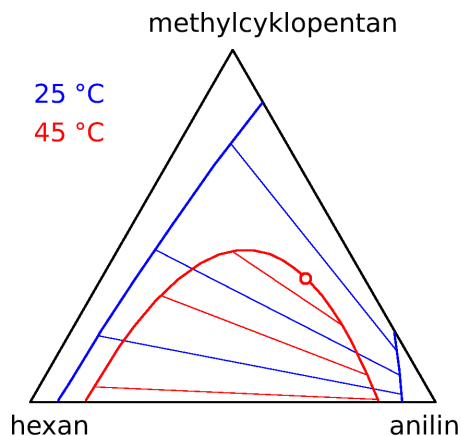
27/32
AB13



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

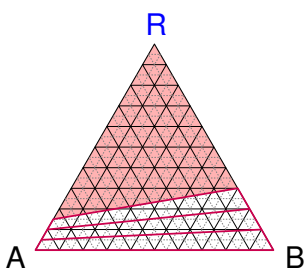
Vliv teploty

28/32
AB13



Nernstův rozdělovací zákon

29/32
AB13



- kapaliny A + B se nemísí
- R (libovolné skupenství) se rozpouští málo v obou
- A(l) s malým množstvím R: $a_R^{(A)} = x_R^{(A)} \gamma_R^{(A)}$
- B(l) s malým množstvím R: $a_R^{(B)} = x_R^{(B)} \gamma_R^{(B)}$
- standardní stav * pro všechny látky

$$a_R^{(A)} = a_R^{(B)} \Rightarrow \frac{x_R^{(A)}}{x_R^{(B)}} = \frac{\gamma_R^{(B)}}{\gamma_R^{(A)}} = K_{Nc}$$

nebo $\frac{C_R^{(A)}}{C_R^{(B)}} = K_{Nc}$

Nernstův rozdělovací zákon – příklad

30/32
AB13

Příklad. Nernstův koeficient pro rozdělení jodu mezi tetrachlormethan (TCM) a vodu (w) je $K_{Nc} = 85$. Máme roztok 0.3 g jodu v litru vody. Kolik jodu zbyde v roztoku po trojném vytřepání vždy s 1 dL tetrachlormethanu?

$$m = m^{(w)} + m^{(TCM)}$$

$$\frac{m^{(TCM)}}{V_{TCM}} : \frac{m^{(w)}}{V_w} = K_{Nc}$$

$$m^{(TCM)} = m^{(w)} \frac{V_{TCM}}{V_w} K_{Nc}$$

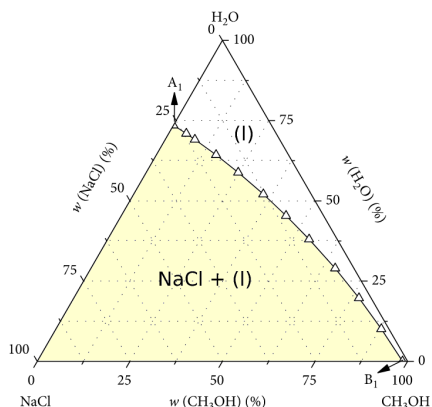
$$m = m^{(w)} + m^{(w)} \frac{V_{TCM}}{V_w} K_{Nc}$$

$$m^{(w)}(1 \times) = \frac{m}{1 + \frac{V_{TCM}}{V_w} K_{Nc}} = \frac{0.3 \text{ g}}{1 + \frac{0.1}{1} \times 85} = \frac{0.3 \text{ g}}{9.5} = 0.03158 \text{ g}$$

Tři kroky: $m^{(w)}(3 \times) = \frac{m}{(1 + \frac{V_{TCM}}{V_w} K_{Nc})^3} = \frac{0.3 \text{ g}}{9.5^3} = 0.35 \text{ mg}$

Látka ve smíšeném rozpouštědle

31/32
AB13



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

Dvě soli v roztoku

32/32
AB13

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

- Jaká sůl začne krystalizovat jako první? Jaká je koncentrace roztoku v tomto okamžiku?
- Kolik jí získáme? (Tím se míní v relativně čistém stavu – než začne krystalizovat i druhá sůl.)

- KNO₃, asi 31 hm.% + 31 hm.%
- Bod nasycení oběma solemi: 23 % KNO₃, 51 % NaNO₃, 26 % H₂O
Na začátku: 200 g obou solí
V trojném bodě: 51 % 200 g NaNO₃
23 % $\frac{200 \text{ g} \times 23}{51} = 90 \text{ g KNO}_3$
Zkrystalizovalo 200 g – 90 g = 110 g KNO₃

