

Diagramy teplota–složení za [p]

Mísitelnost:

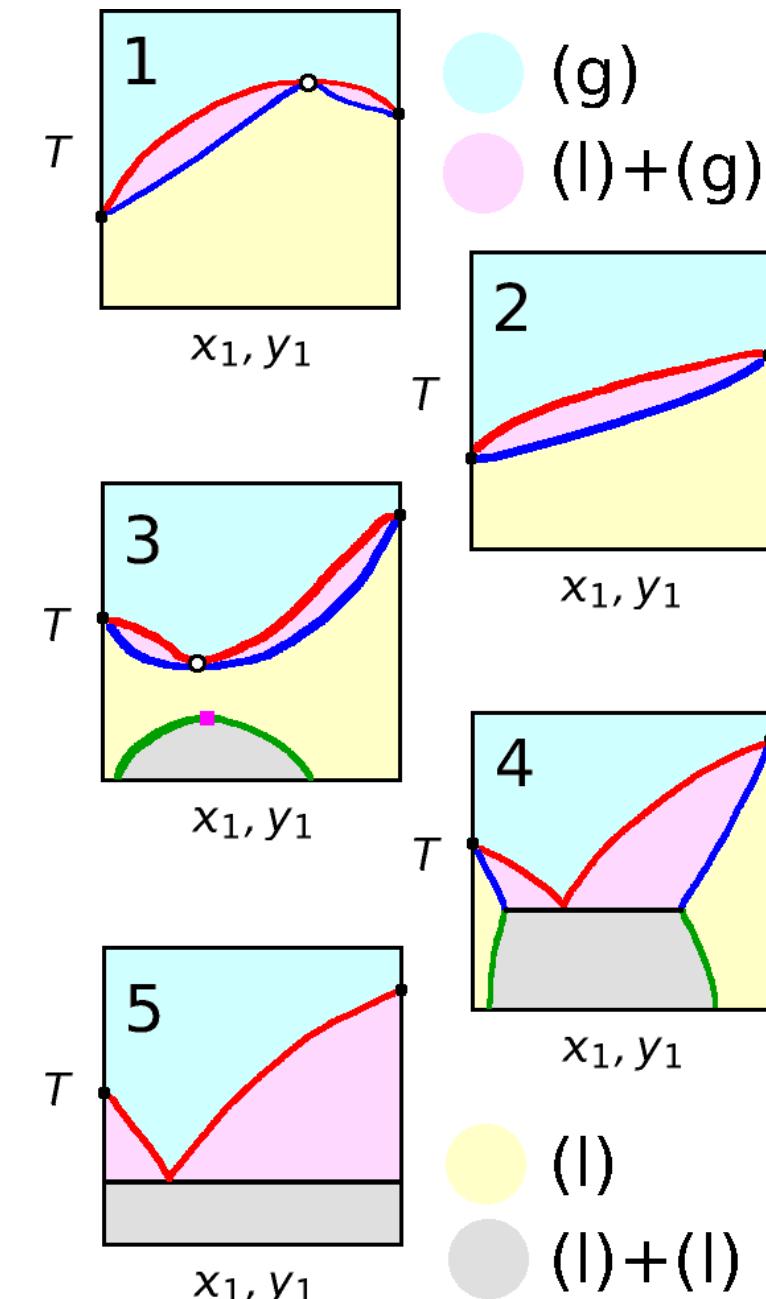
úplná:

- $\gamma_i < 1$: 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 ($\gamma_i \gg 1$) + 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)

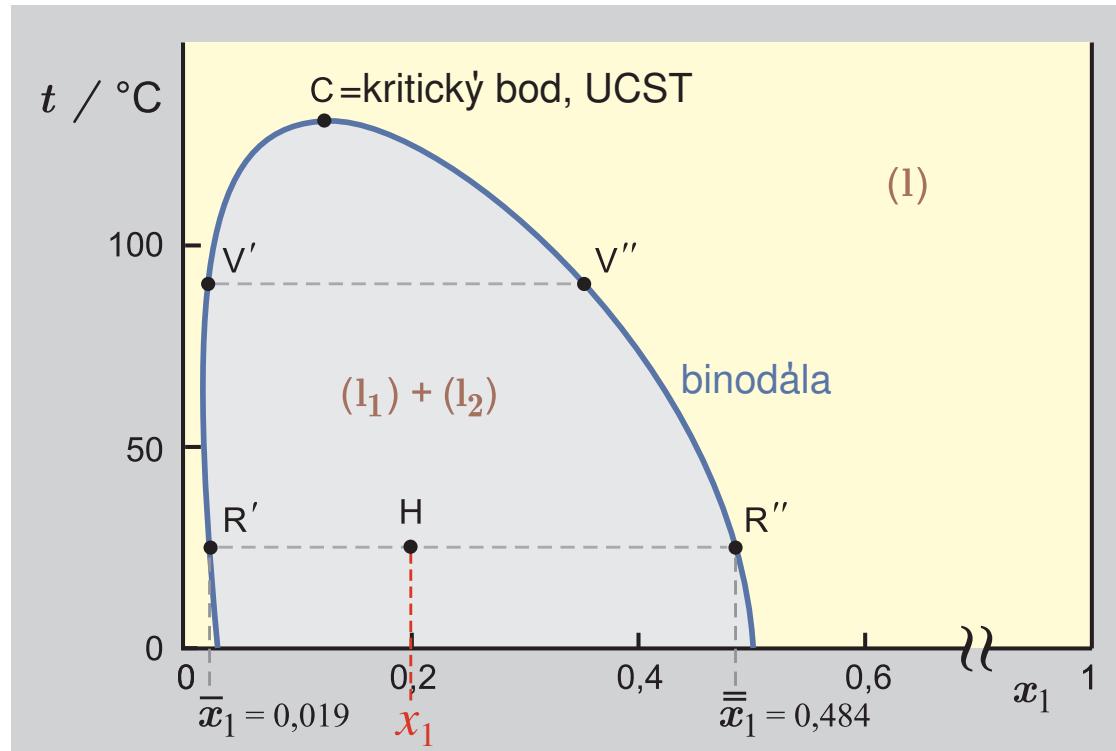


Kritický bod kapalina–kapalina

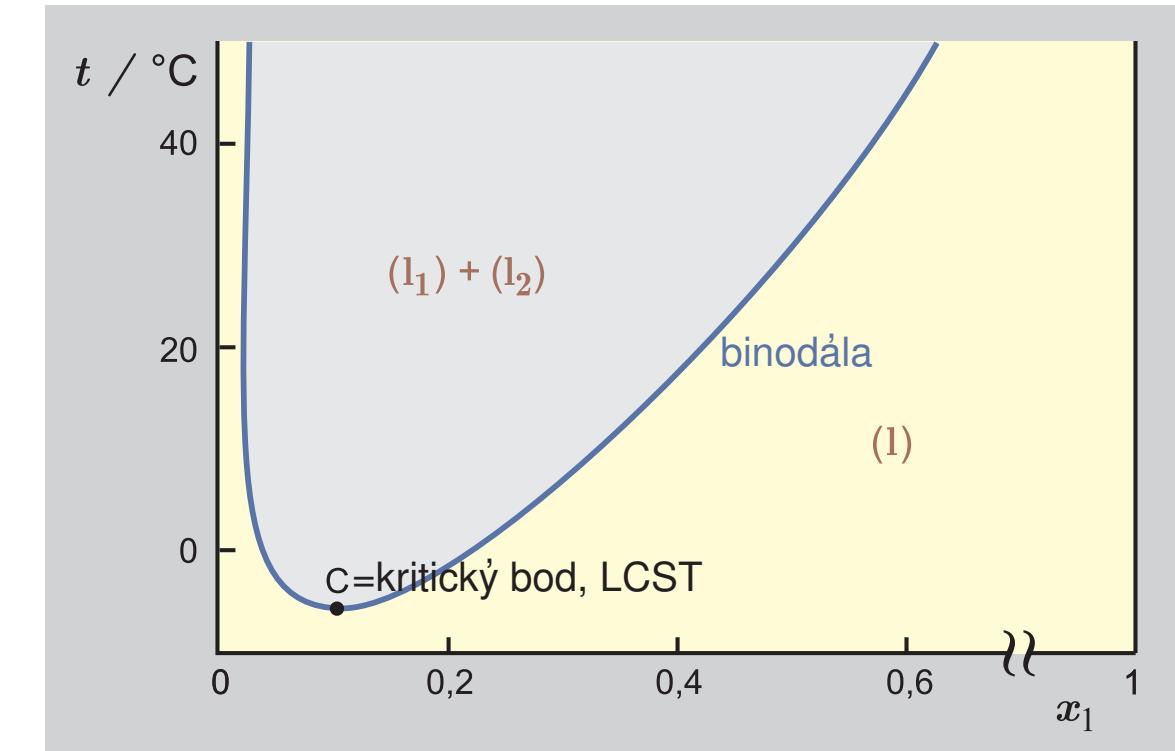
Kritický bod v kapalné oblasti:

credit: obrázky Řehák

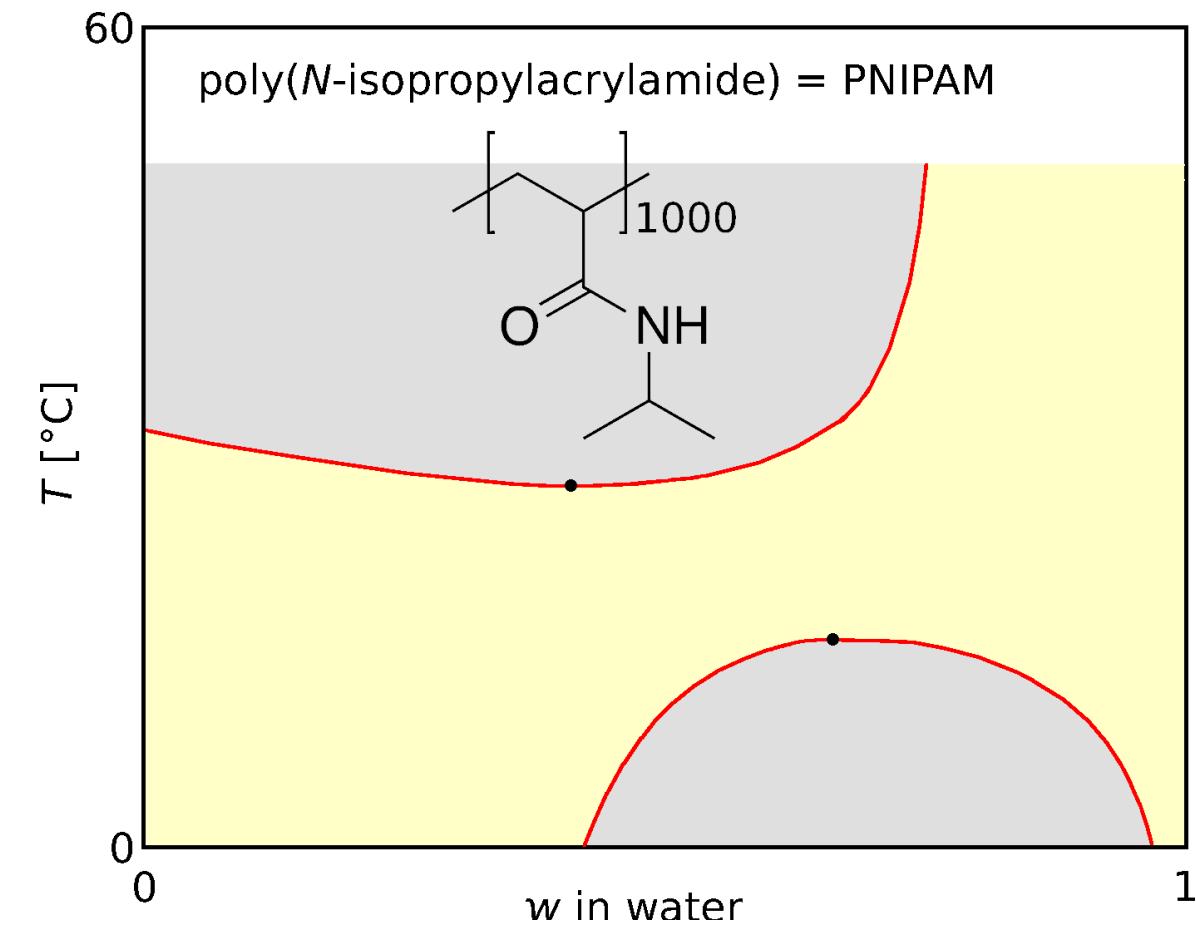
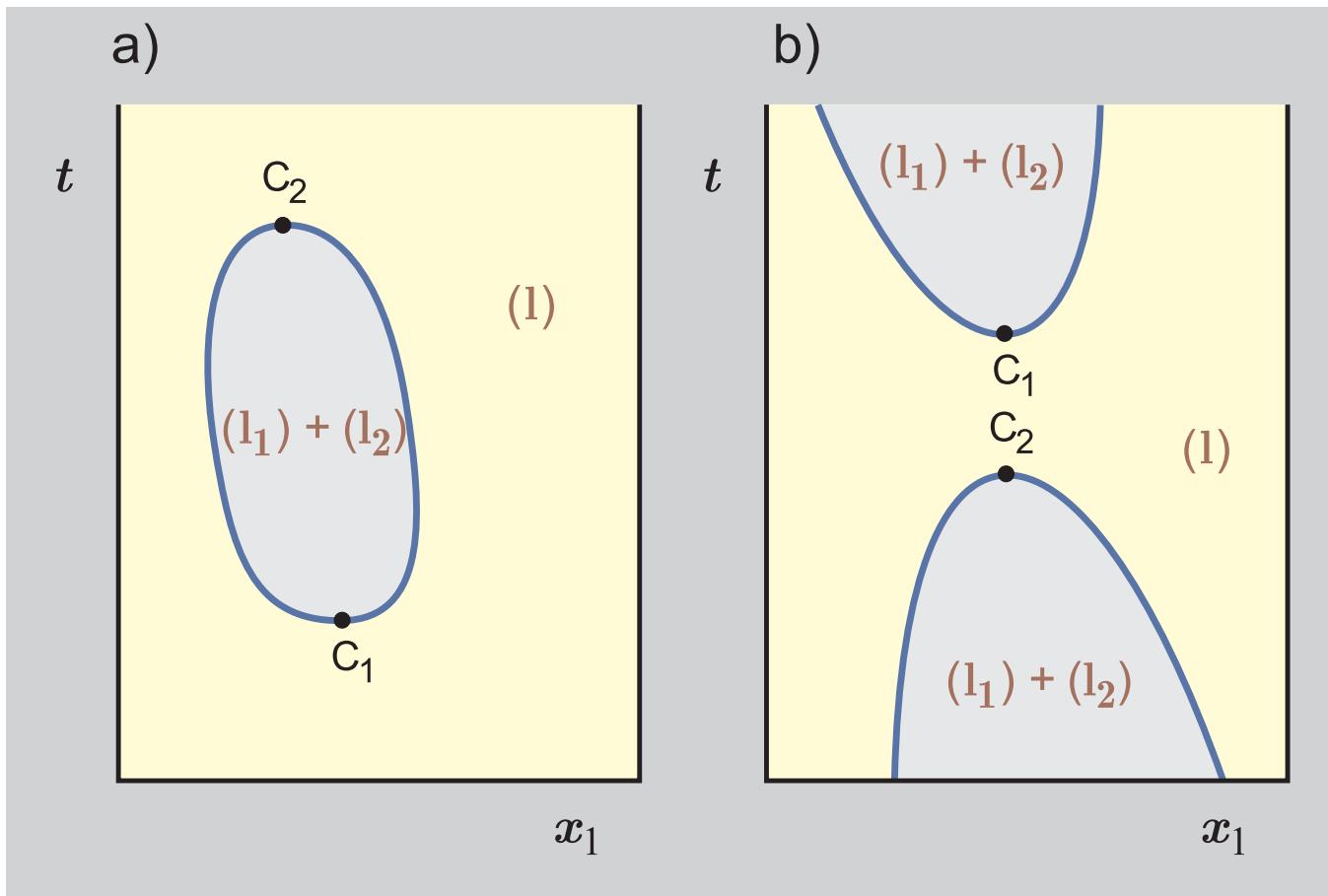
- složení fází se k sobě přibližuje, až fáze splynou
- stejné univerzální chování jako kritický bod kapalina–pára



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

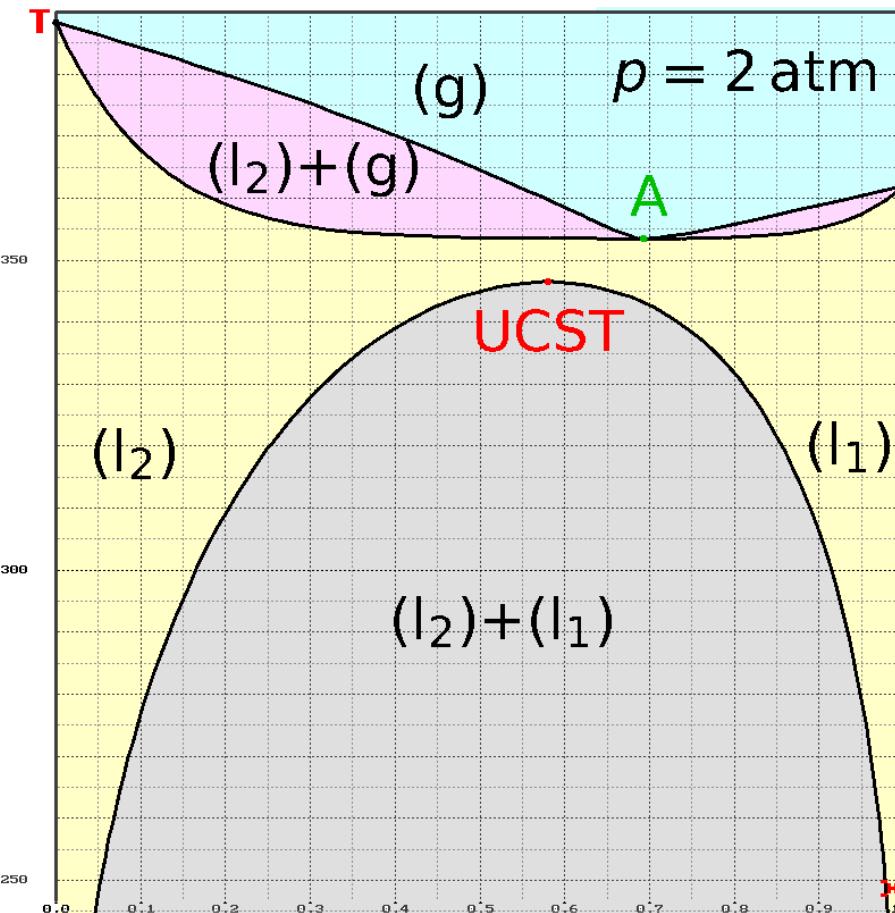
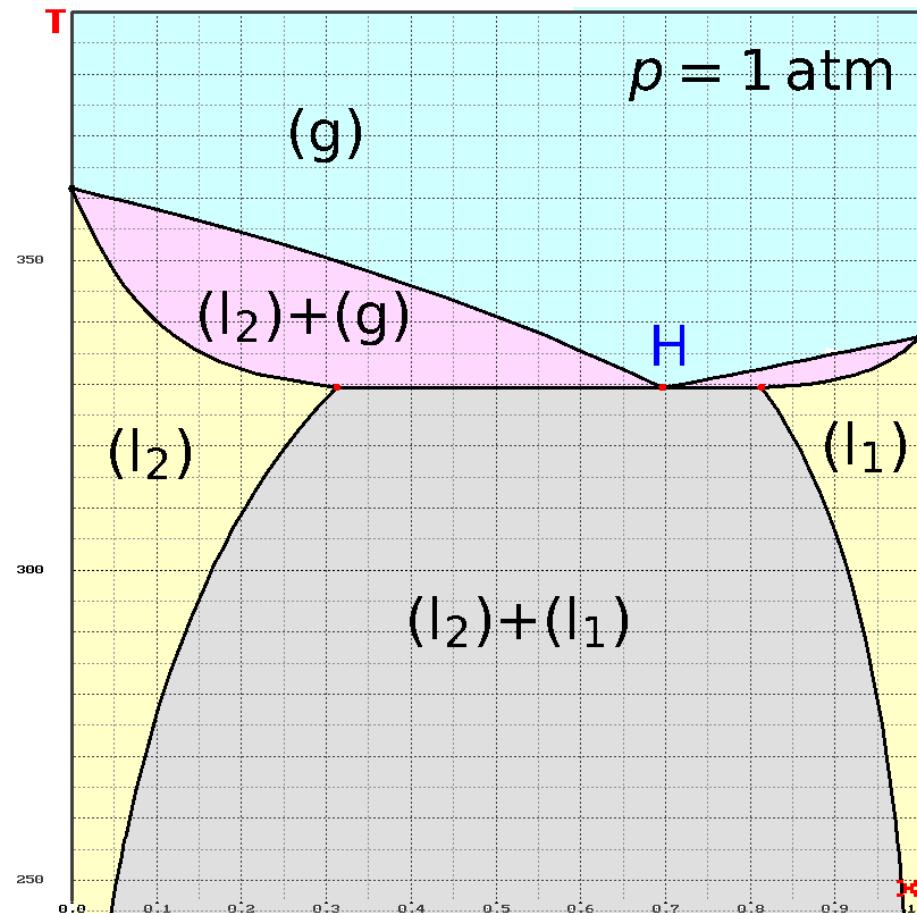


dolní kritická rozpouštěcí teplota
(LCST, *lower critical solution temperature*)
méně častá
(dipropylamin + voda)



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

VLLE: Změna tlaku



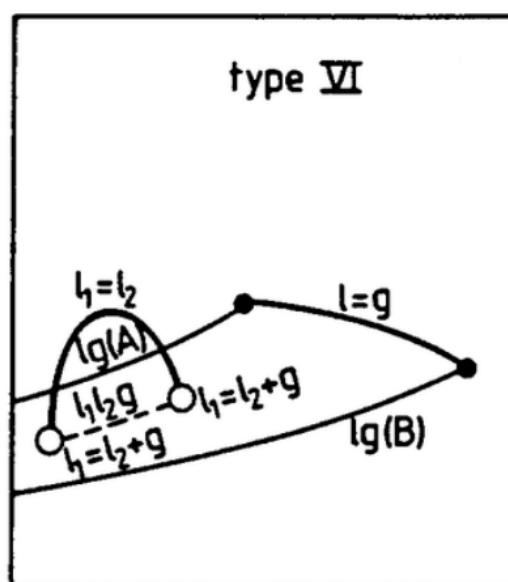
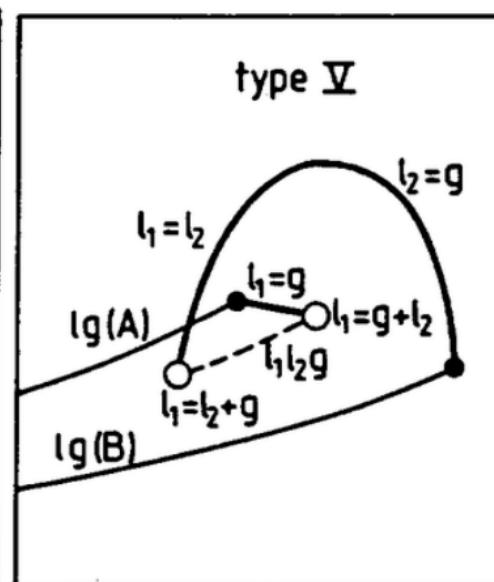
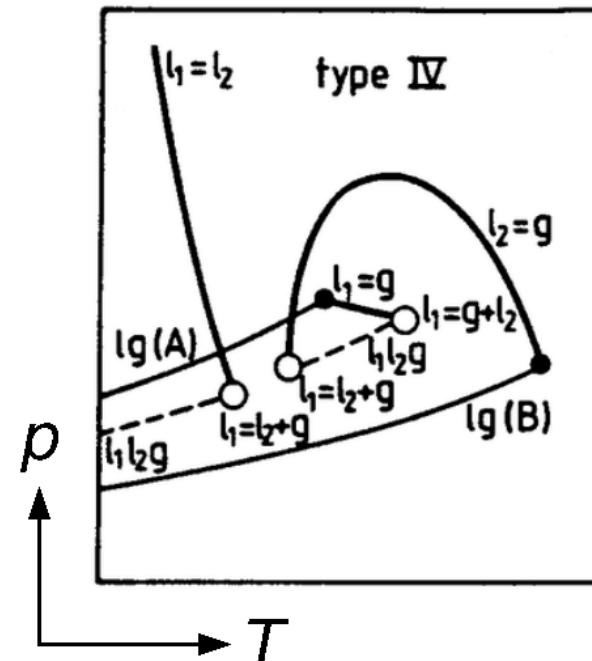
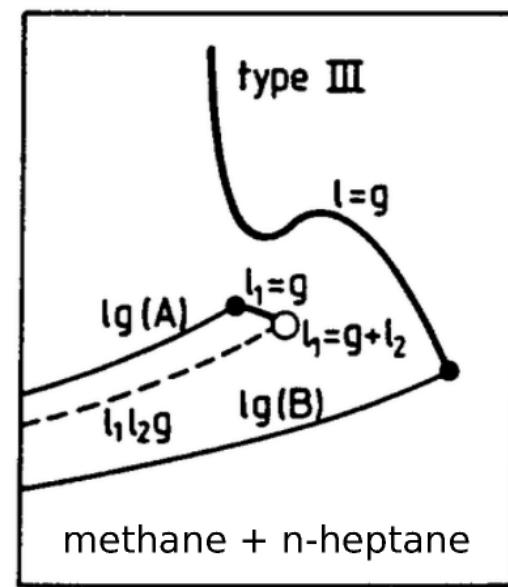
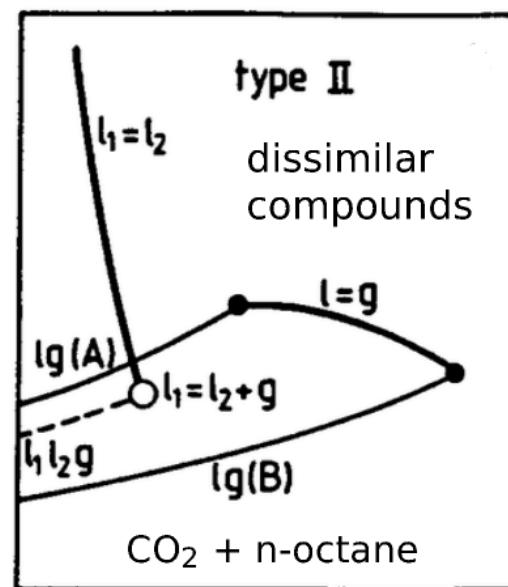
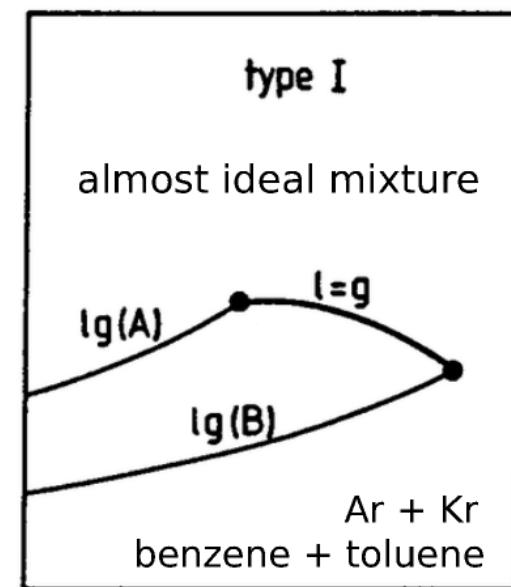
Systém s heteroazeotropem se při zvýšení tlaku může změnit na systém s UCST a azeotropem.

Příklad: voda + butanol

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

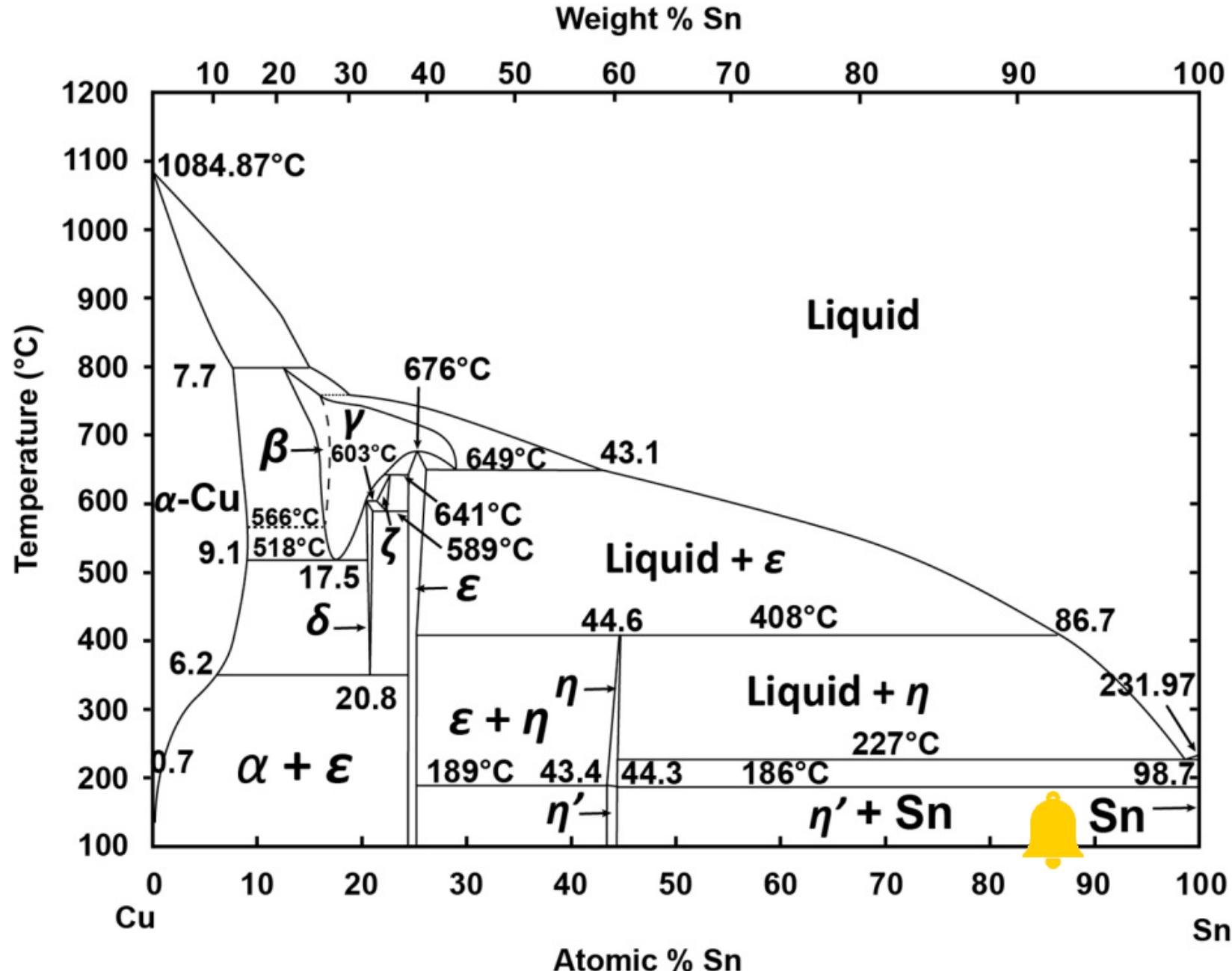
Typy VLE diagramů

- vapor-liquid line (pure)
 - critical line
 - - - heteroazeotrope
 - critical point (pure)
 - critical end-point



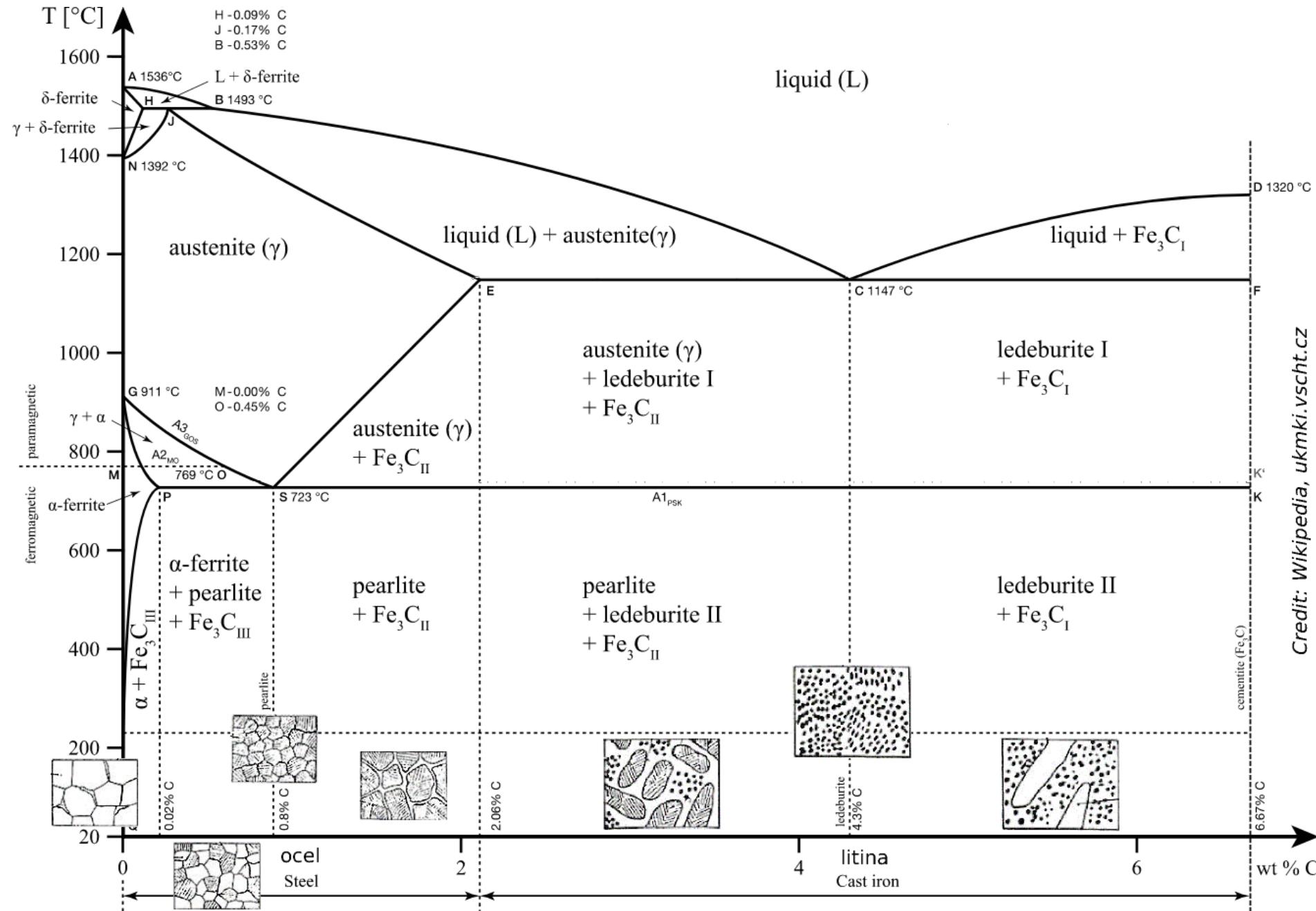
credit: van Konynenburg & Scott

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



credit: Wikipedia: Charlie Sanabria

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



Credit: Wikipedia, ukmki.vscht.cz

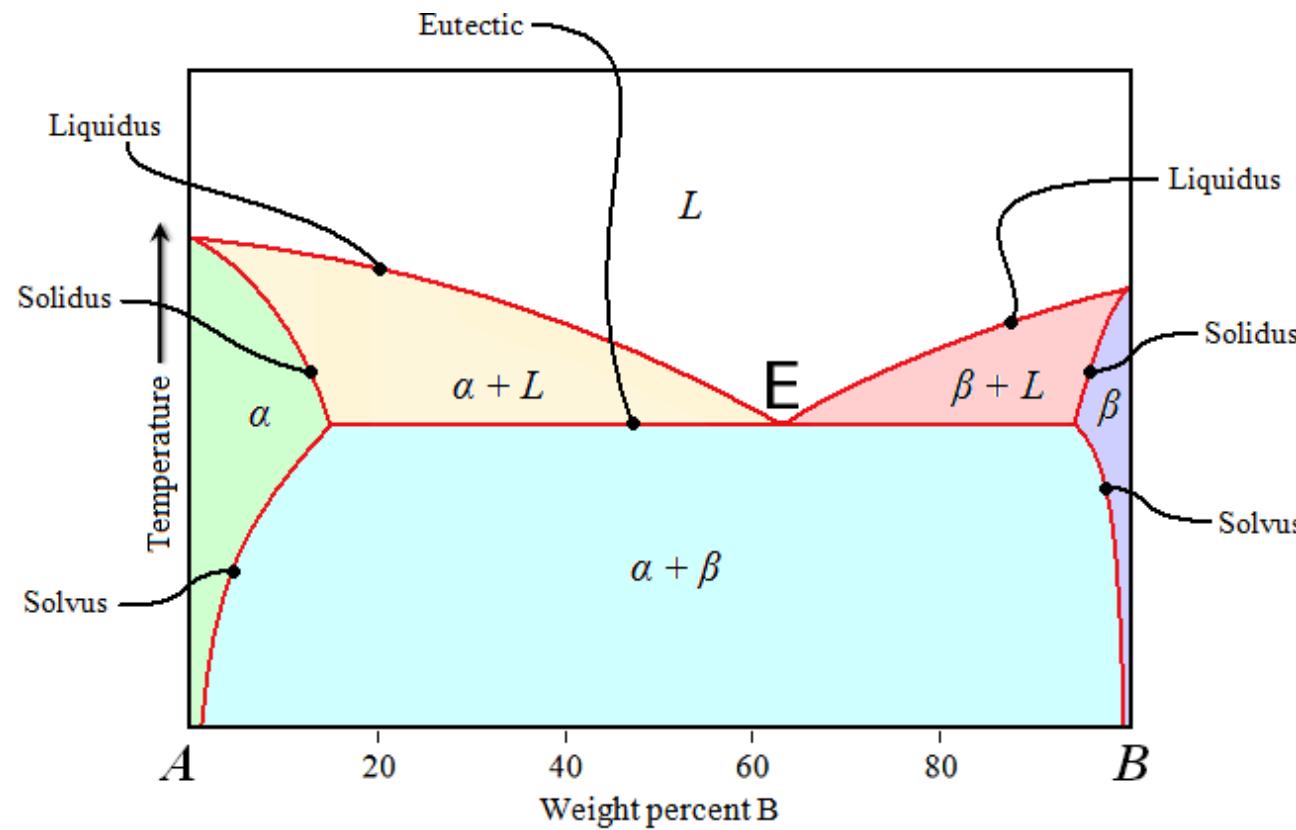
Rovnováha kapalina-tuhá fáze: úvod

Angl. *solid-liquid equilibrium*, SLE

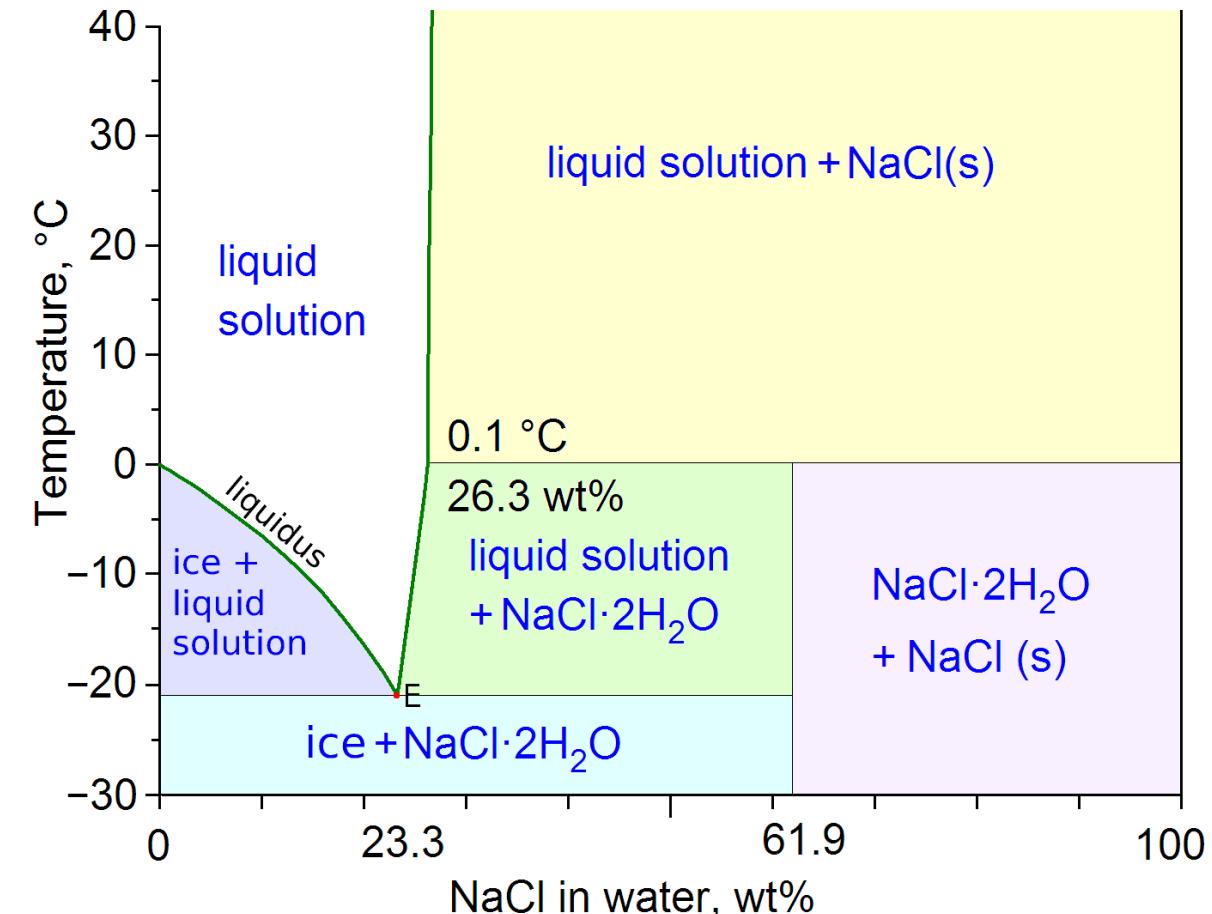
- liquidus (likvidus) při chlazení taveniny vypadnou první krystaly
- solidus při zahřívání krystalu se objeví tavenina
- E = eutektikum tavenina má stejné složení jako směs krystalů

u VLE tomu odpovídá:

rosný bod
bod varu
heteroazeotrop



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



credit: Wikipedia: Materialscientist, modified by JK

SLE: trochu teorie pro látky mísitelné v (I), nemíositelné v (s)

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

$$\begin{aligned}\mu_1^{\bullet(s)}(T) &= \mu_1^{\bullet(I)}(T) + RT \ln x_1 \\ 0 &= \Delta_{\text{tání}} G_{m,1}(T) + RT \ln x_1\end{aligned}$$

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

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

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

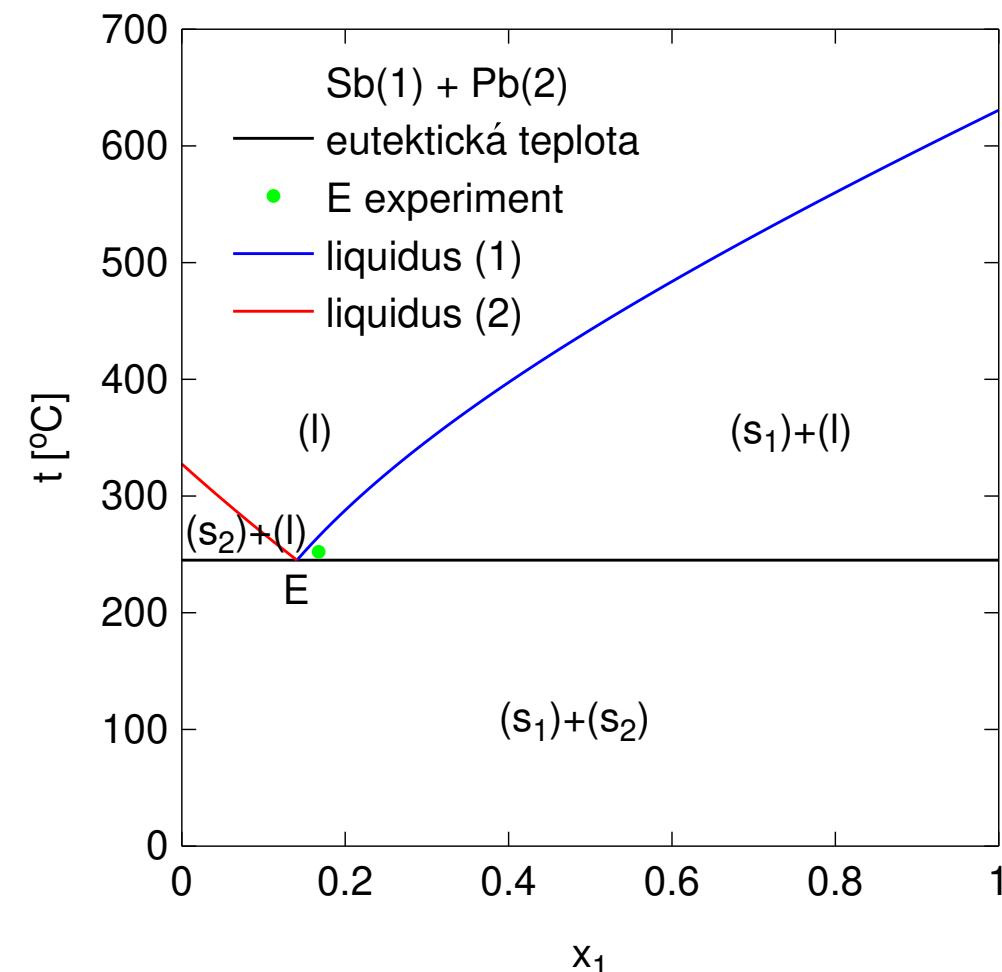
$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}}{RT^2}$$

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

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

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

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



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

Alternativní odvození bez integrace

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

$\overbrace{=0}$

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

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

$$0 = \Delta_{\text{tání}} G_{m,1}(T) - \Delta_{\text{tání}} G_{m,1}(T_{\text{tání}}) + RT \ln x_1 \quad dG = -SdT [p]$$

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

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

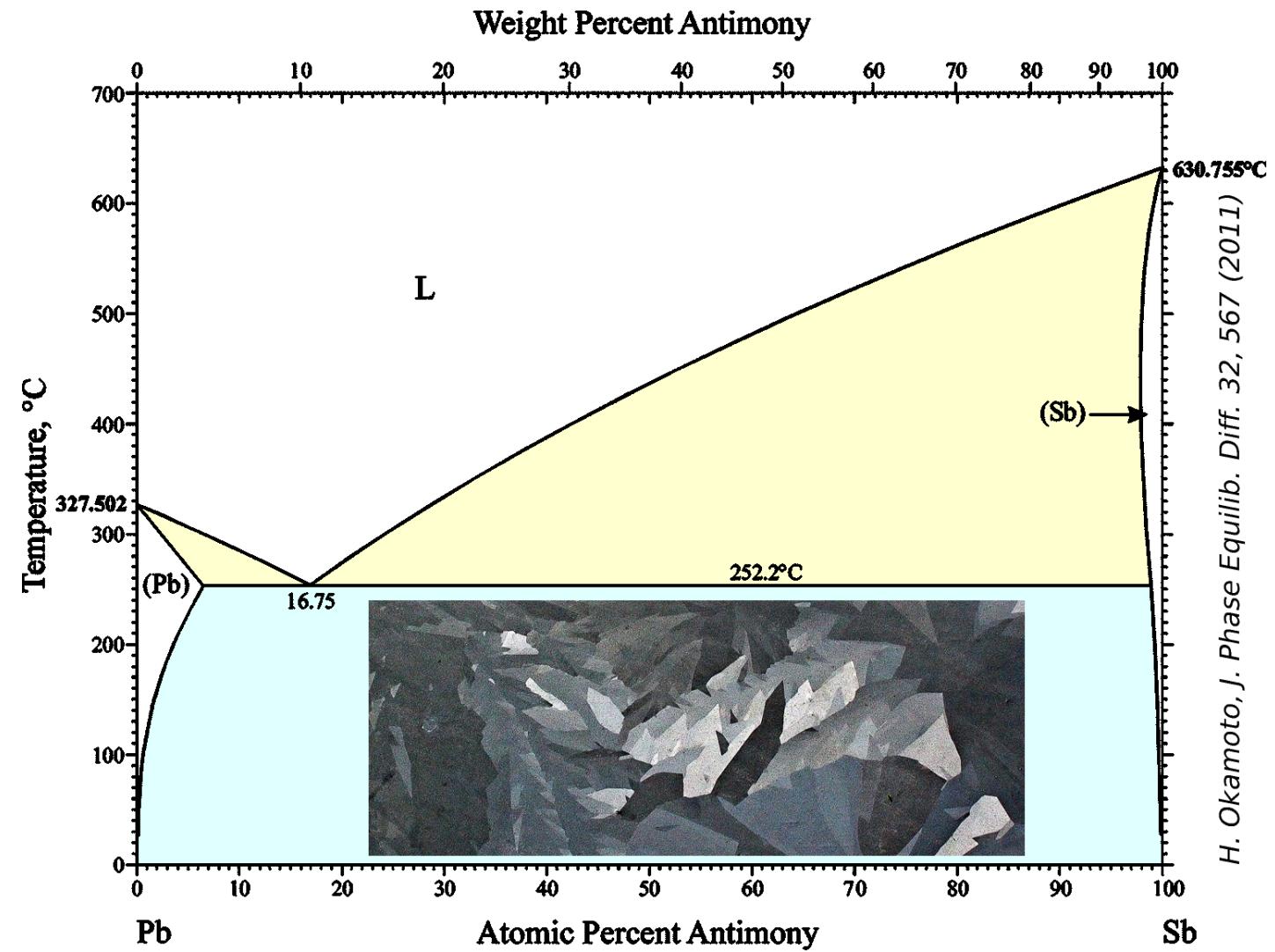
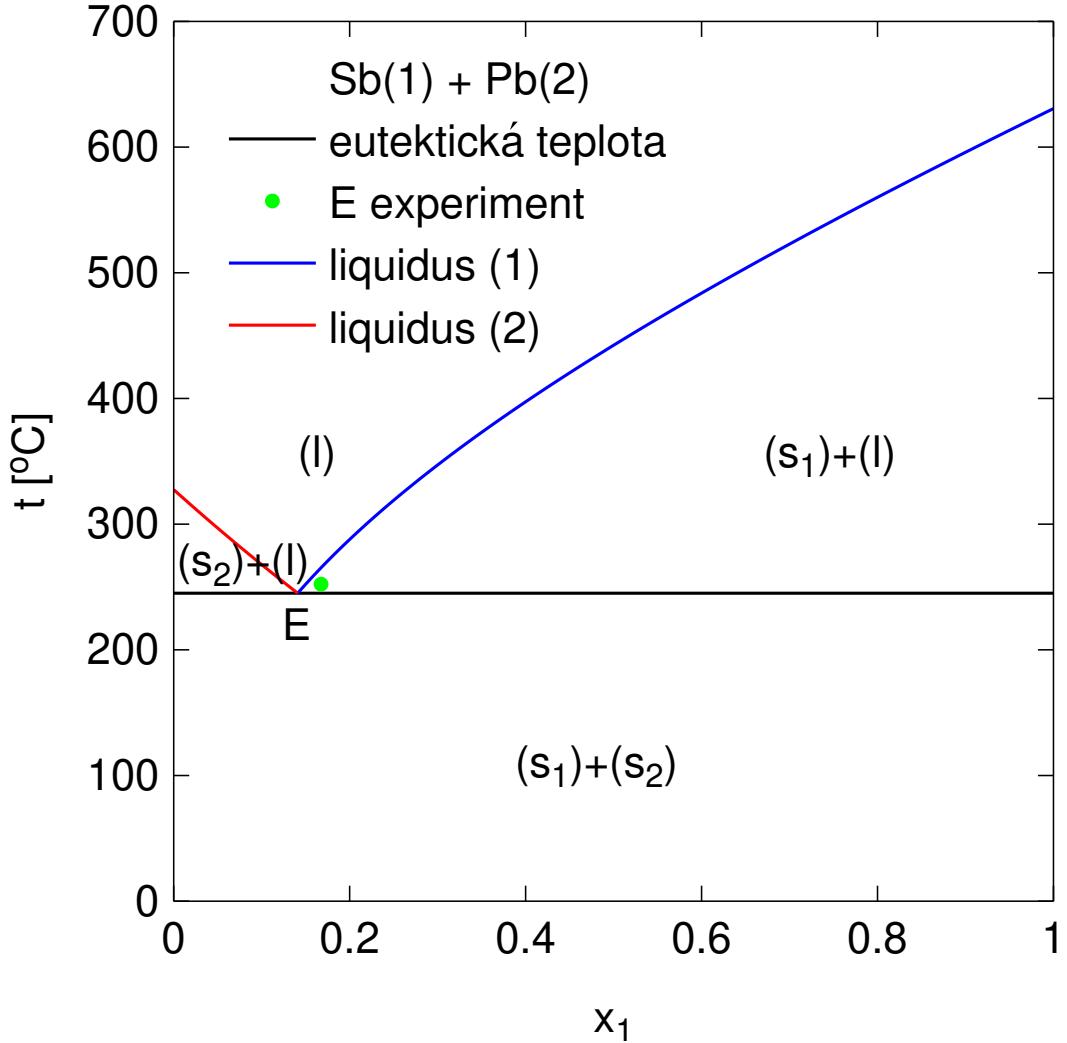
$$0 = \frac{(T_{\text{tání}} - T)\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}(T_{\text{tání}})}{T_{\text{tání}}} + RT \ln x_1$$

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

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

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

Case study: Sb+Pb



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

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

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

Kryoskopie

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

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

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

$$-M_1 \underline{m}_2 \approx \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}}{R} \frac{\Delta T}{T^2_{\text{tání}}}$$

Snížení teploty tání krystalu po přidání rozpouštěnce:

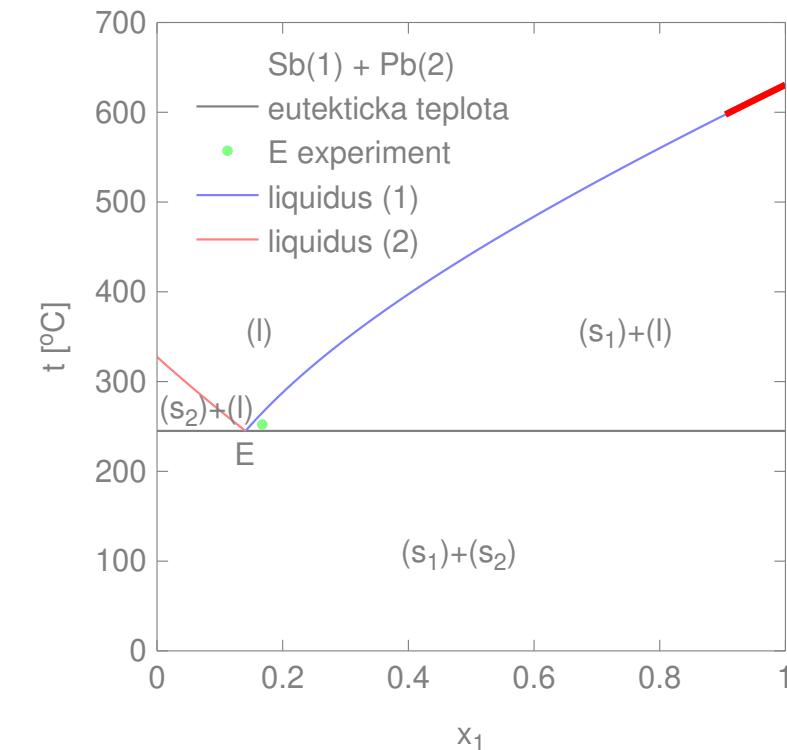
$$\Delta T = -K_K \underline{m}_2$$

$$K_K = \frac{RT_{\text{tání}}^2 M_1}{\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}} = \begin{array}{l} \text{kryoskopická} \\ \text{konstanta} \end{array}$$

Zvýšení teploty varu rozpouštědla po přidání rozpouštěnce:

$$\Delta T = K_E \underline{m}_2$$

$$K_E = \frac{RT_{\text{var},1}^2 M_1}{\Delta_{\text{výp}} H_{m,1}} = \begin{array}{l} \text{ebulioskopická} \\ \text{konstanta} \end{array}$$



někdy $K_f = -K_K$
s van 't Hoffovým faktorem:
 $\Delta T = K_f \underline{m}_2^{\text{nedisoc.}}$

Příklad

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:

$$\begin{aligned}(2) \quad & 4.5 \text{ mL } C_2H_5OH \\& \hat{=} 0.8 \text{ g mL}^{-1} \times 4.5 \text{ mL} = 3.6 \text{ g} \\& \hat{=} 3.6 \text{ g} / 46 \text{ g mol}^{-1} = 0.078 \text{ mol}\end{aligned}$$

$$(1) \quad 95.5 \text{ mL } H_2O \hat{=} 0.0955 \text{ kg}$$

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

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

Pivo mrzne při -1.5 °C

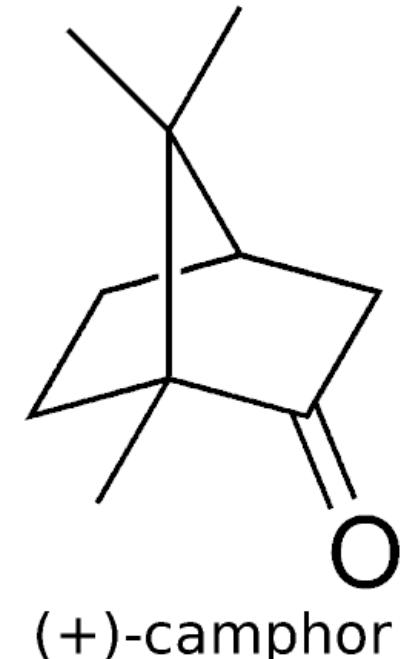
Koligativní vlastnosti – shrnutí

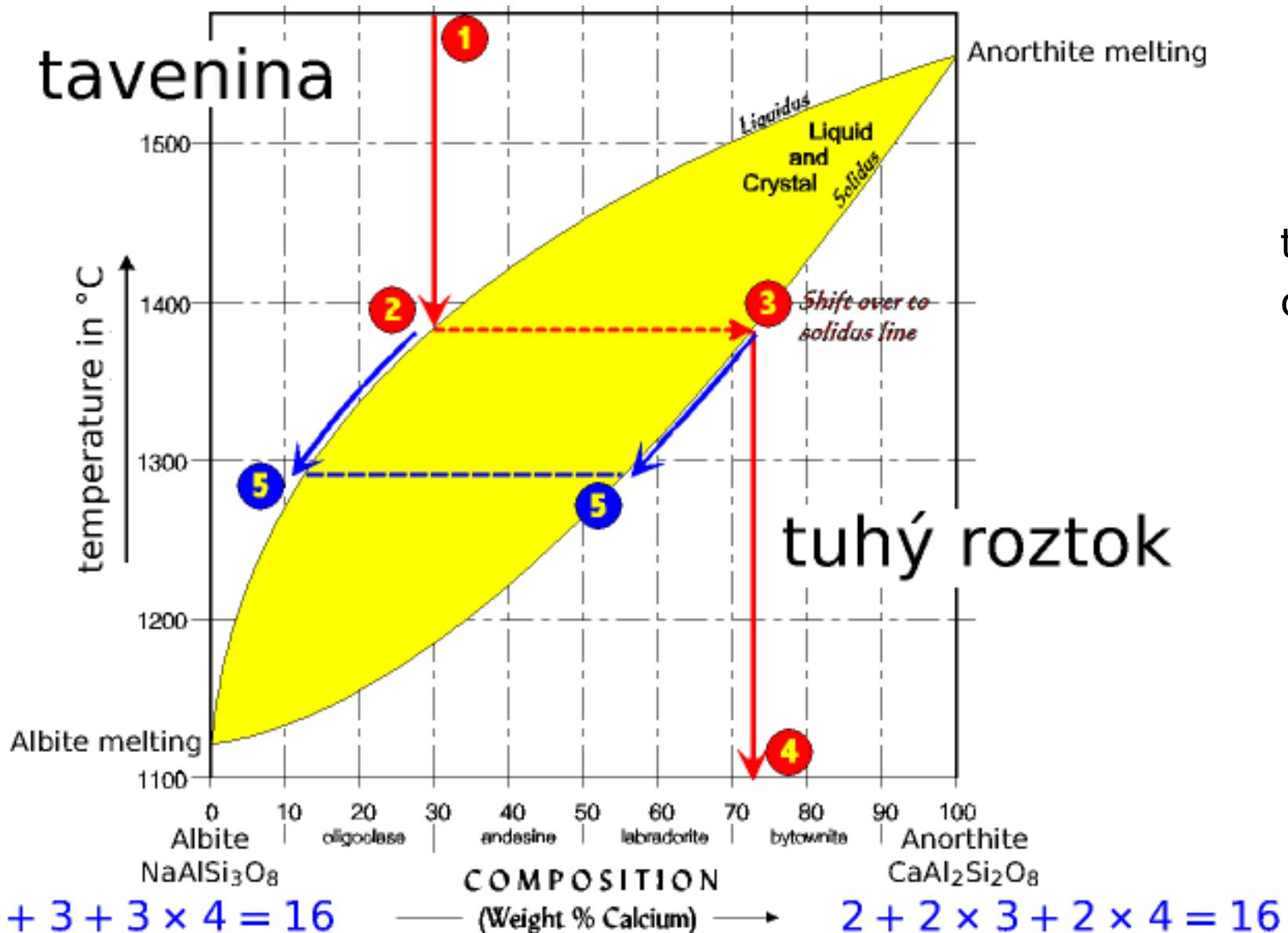
Odezva závisí jen na **počtu molekul** (molů) rozpuštěných láték

- zvýšení bodu varu (ebulioskopie), $\Delta T = K_E \underline{m}_2 = K_E \frac{m_2}{m_1 \cancel{M}_2}$
- snížení bodu tání (kryoskopie), $\Delta T = -K_K \underline{m}_2 = -K_K \frac{m_2}{m_1 \cancel{M}_2}$
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, $\Pi = c_2 RT = \frac{m_2}{V \cancel{M}_2} RT$
- tlak plynu, $p = nRT/V = cRT = \frac{m}{V \cancel{M}_2} RT$ (jen plyny či těkavé látky)

Použití: stanovení molárních hmotností

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





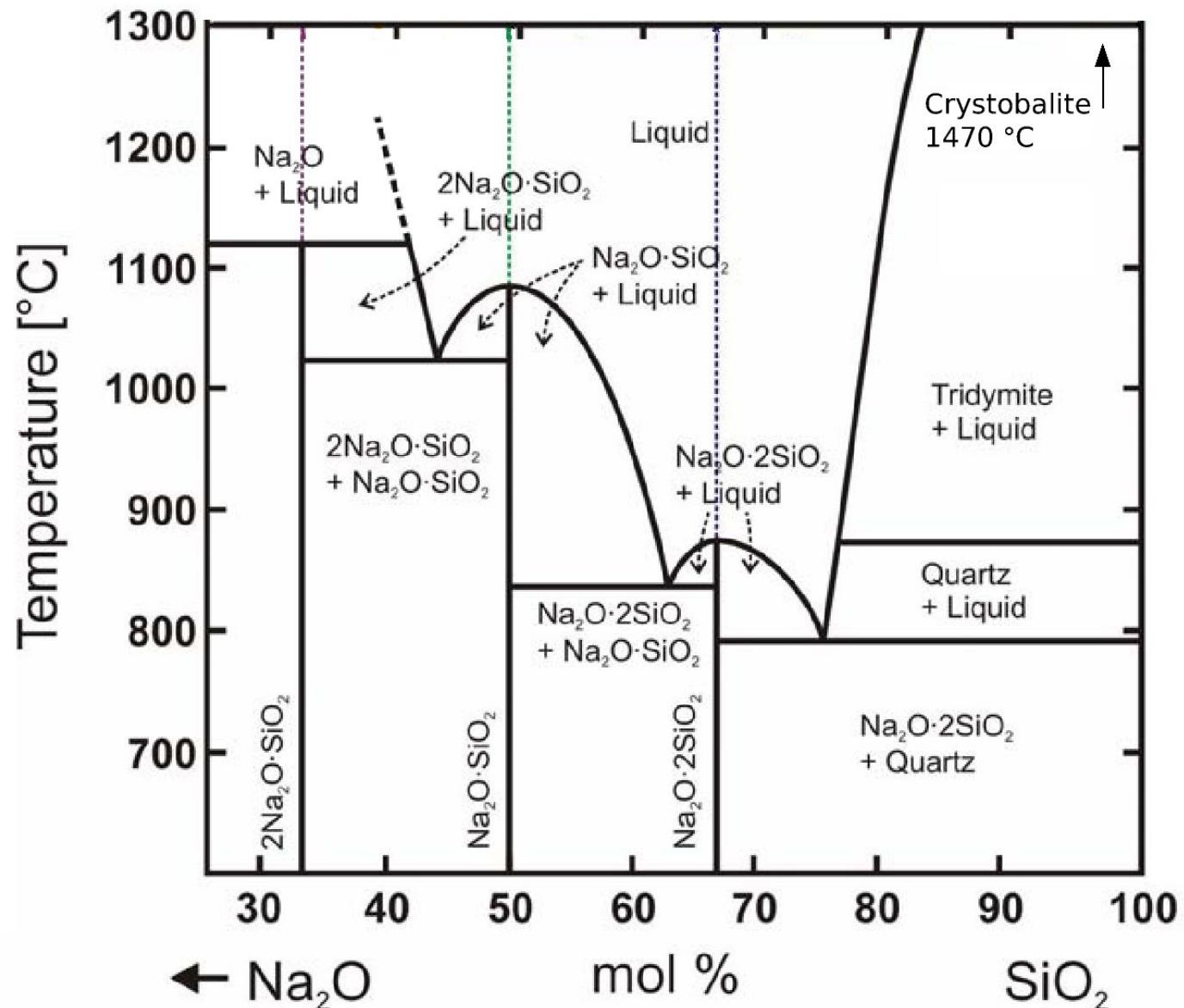
téměř ideální chování v (s) i (l)

řada minerálů typu plagioklas (druh živce)

credit: <http://csmgeo.csm.jmu.edu/geollab/fichter/ignrx/solidsol.html>

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

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



Horizontální tečna u kongruentního tání

Krystal (sloučenina) AB kongruentně taje na A + B

Předpoklad: tavenina je ideální směs

Za teploty T a $x = x_A$:

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

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

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

Vydělíme RT a zderivujeme podle T :

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

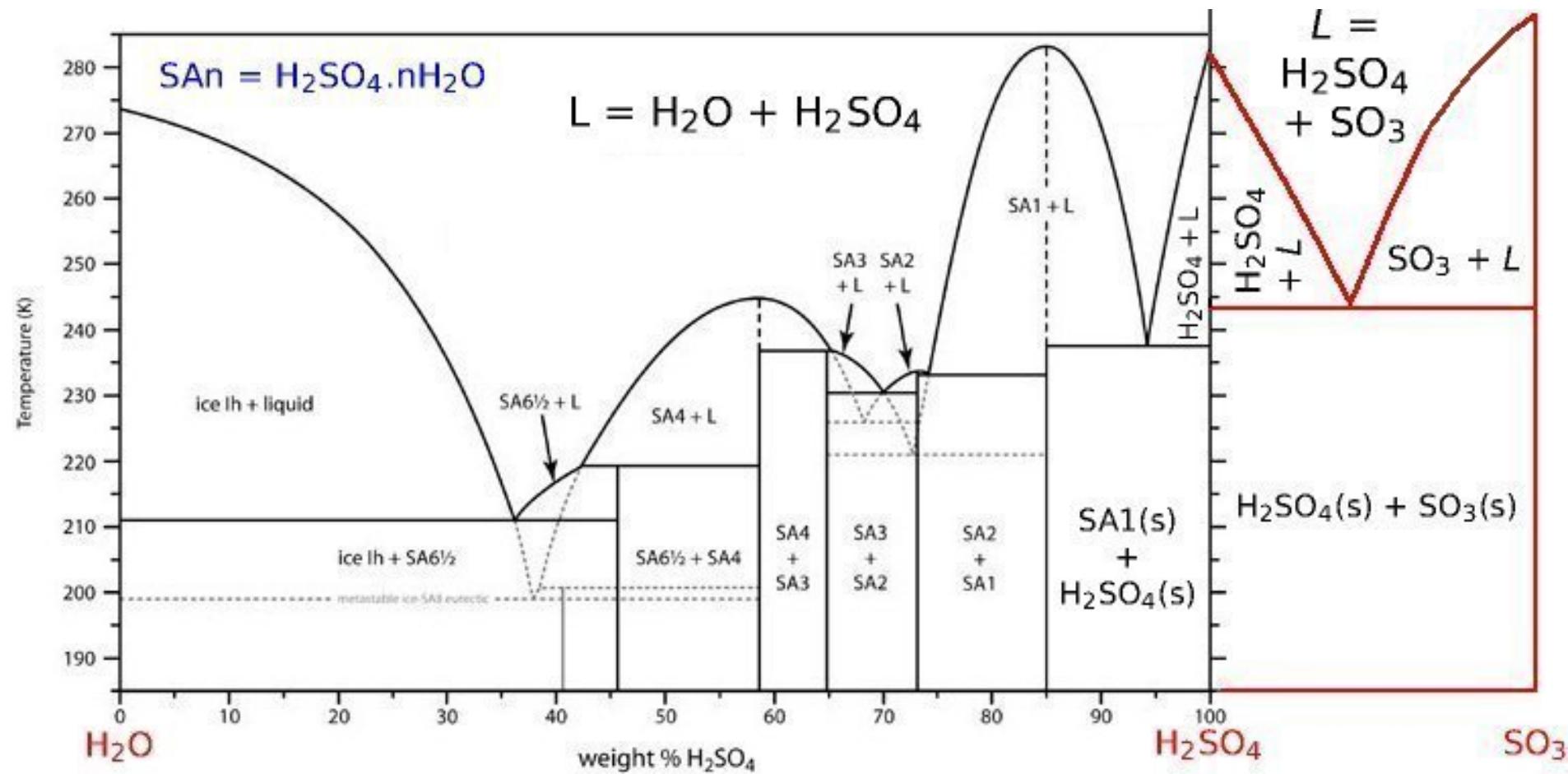
A integrujeme podél křivky:

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

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

lze zobecnit na neideální roztok

SLE: Sloučenina existuje v kapalné fázi



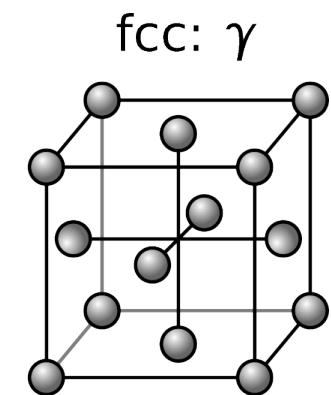
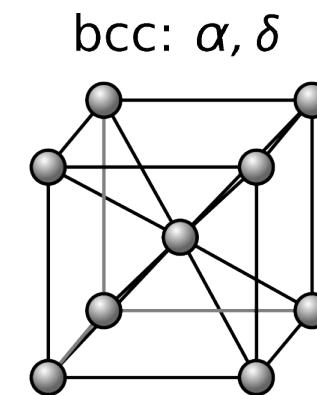
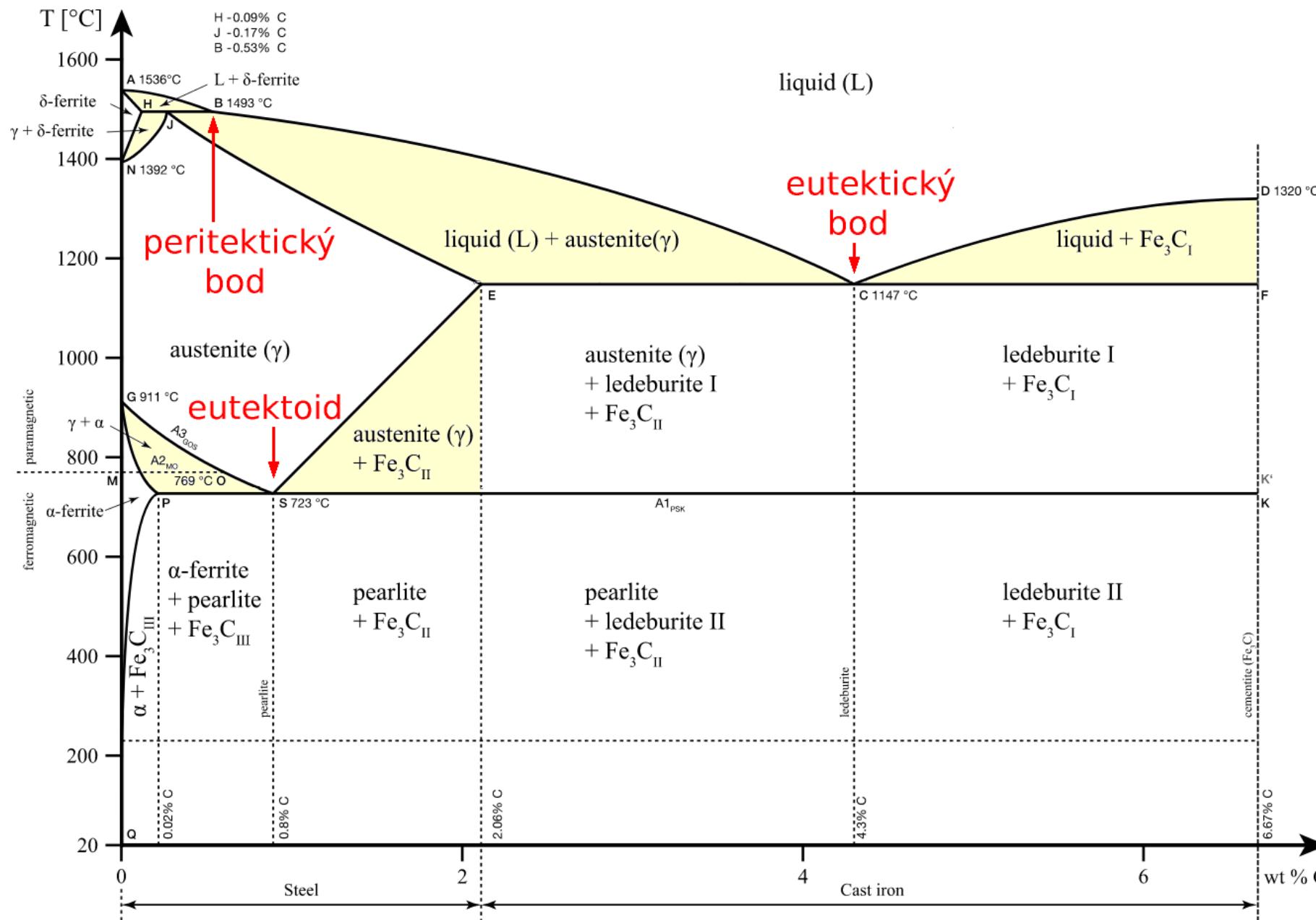
H_2SO_4 je stabilní i v kapalné fázi

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

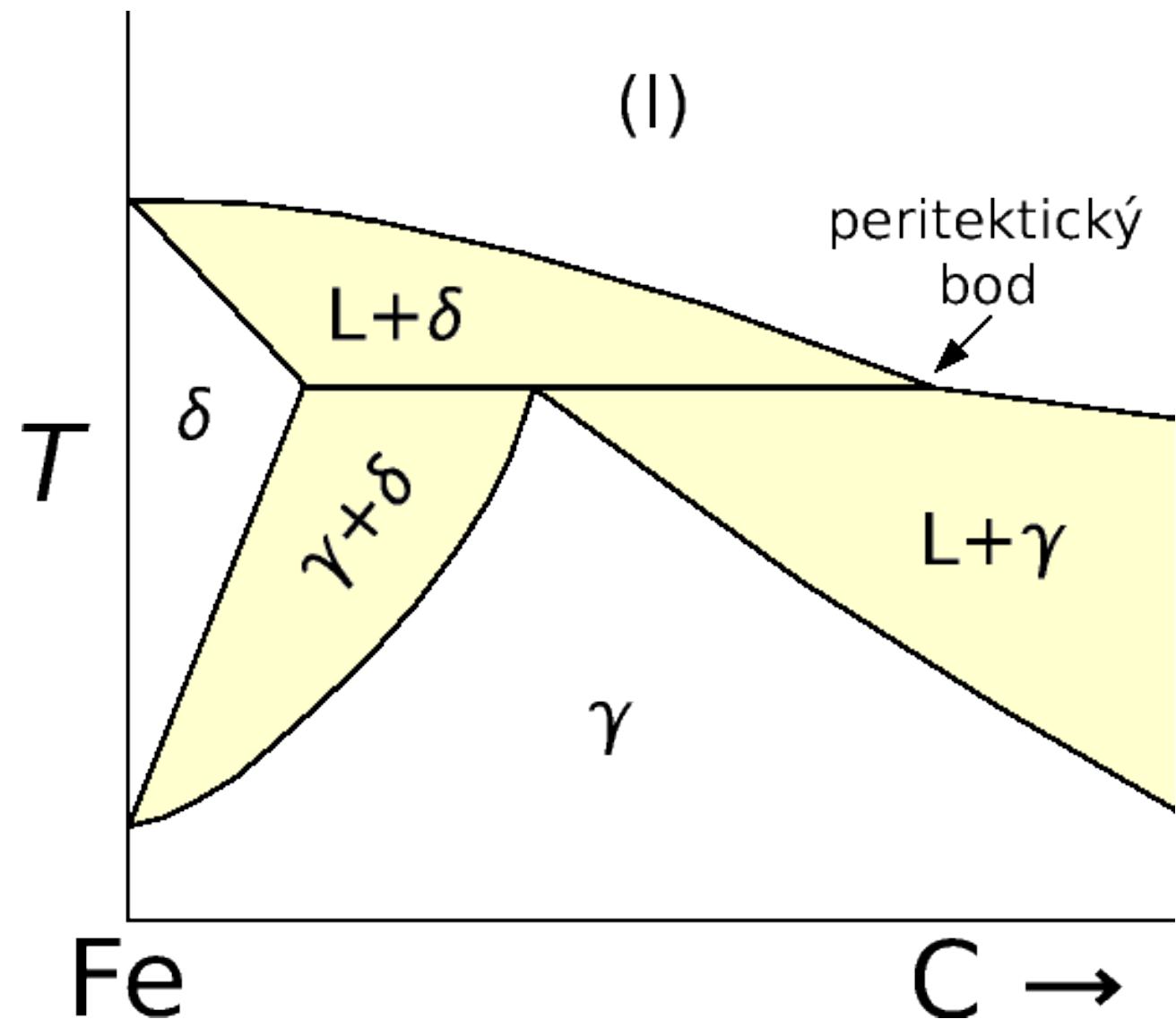


credit: Wikipedia

ferrity a austenit jsou intersticiální tuhé roztoky C v Fe

SLE: systém s peritektickou přeměnou

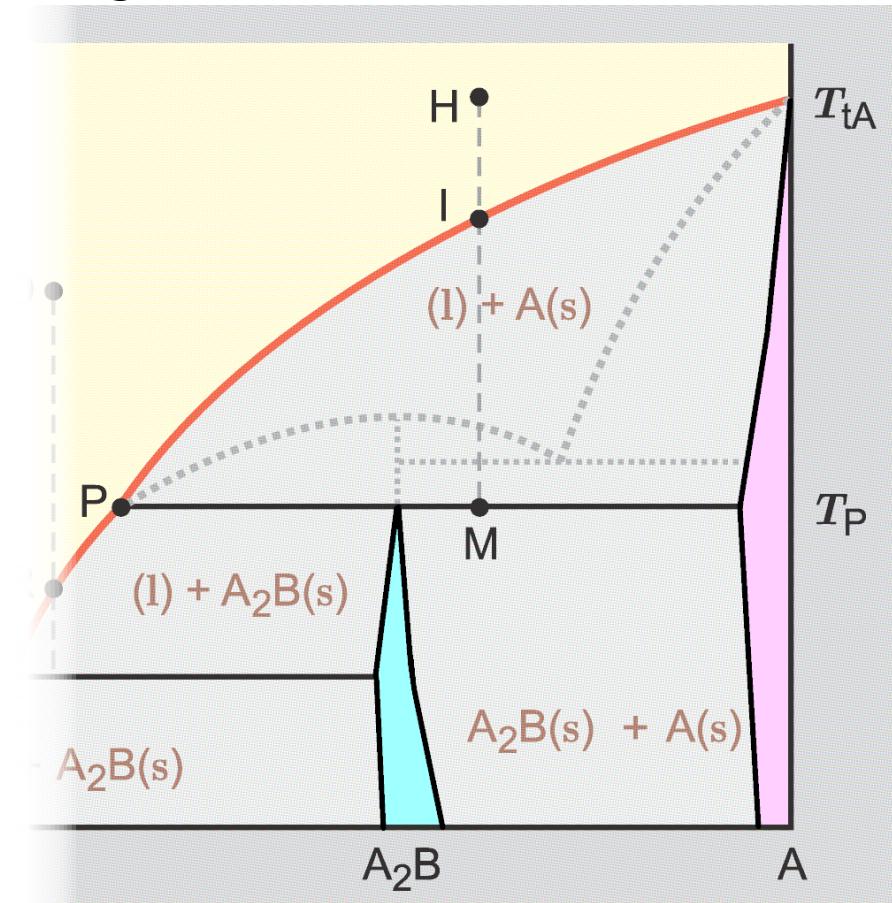
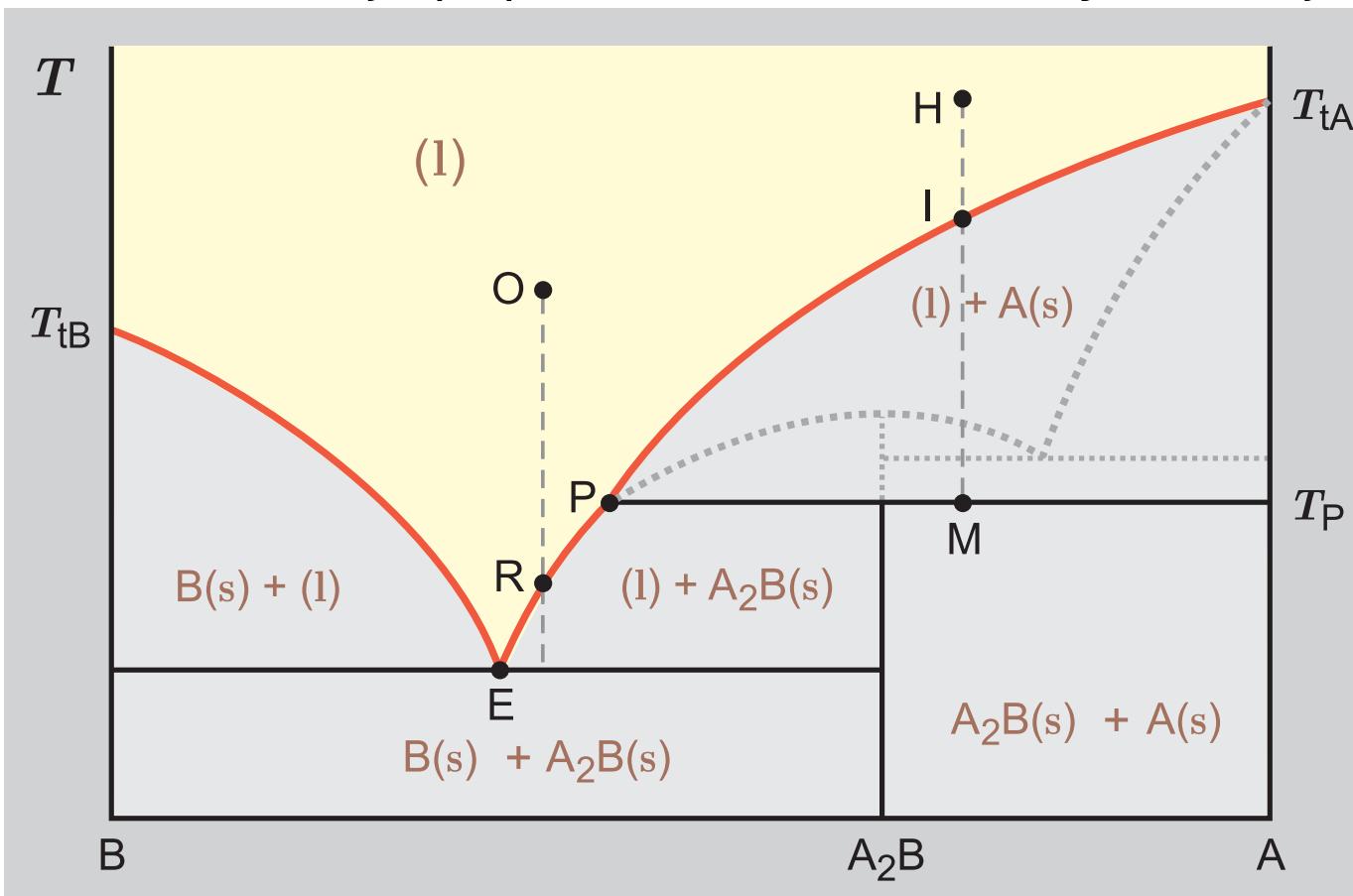
- látky částečně mísitelné v tuhé fázi
- neomezeně mísitelné v kapalné fázi
- velký rozdíl teplot tání čistých látek
- při tání γ vzniká δ + kapalina jiného složení (inkongruentní tání)



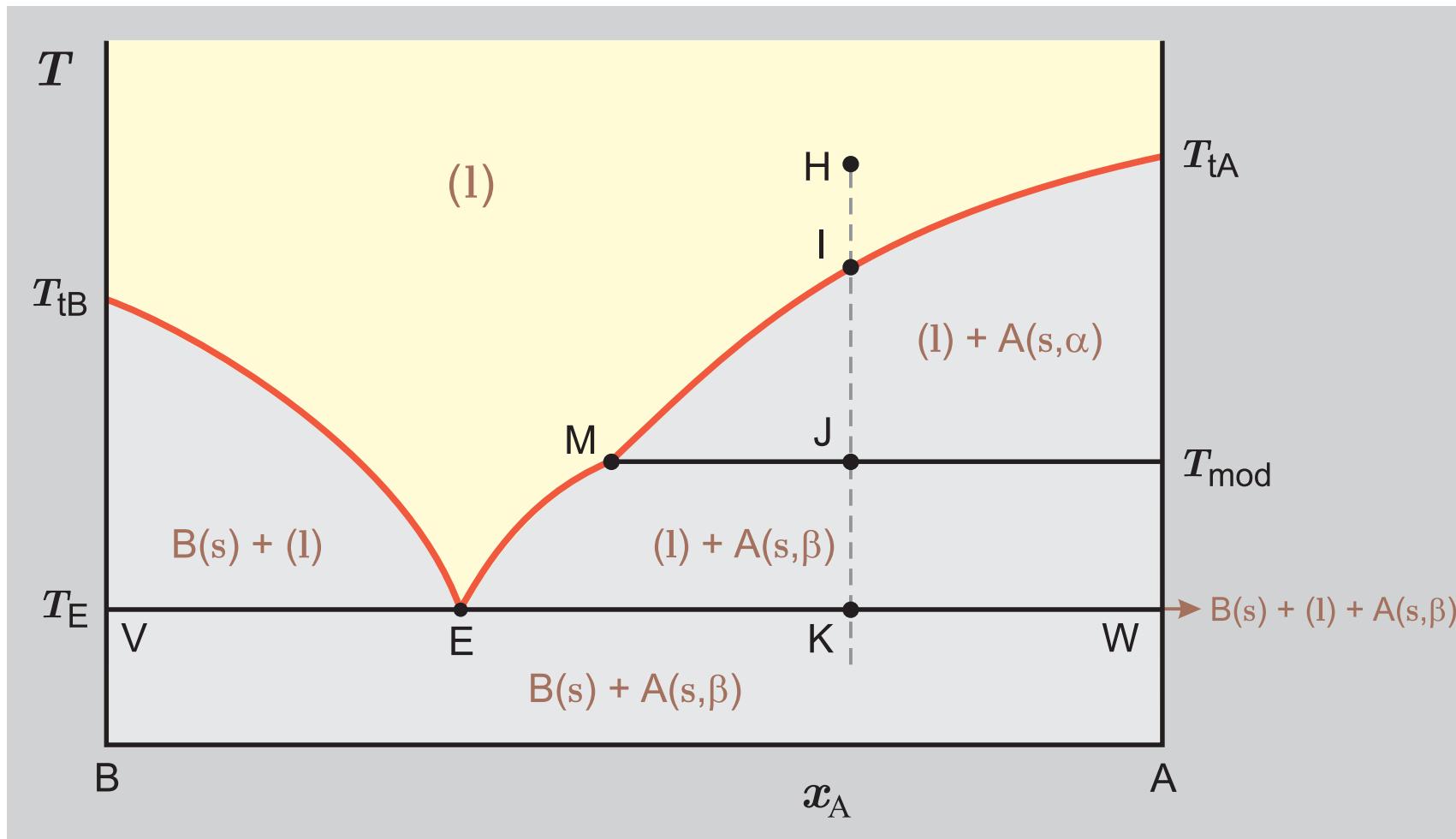
SLE: sloučenina se rozpadá ještě v tuhé fázi

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

credit: obrázky K. Řehák



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

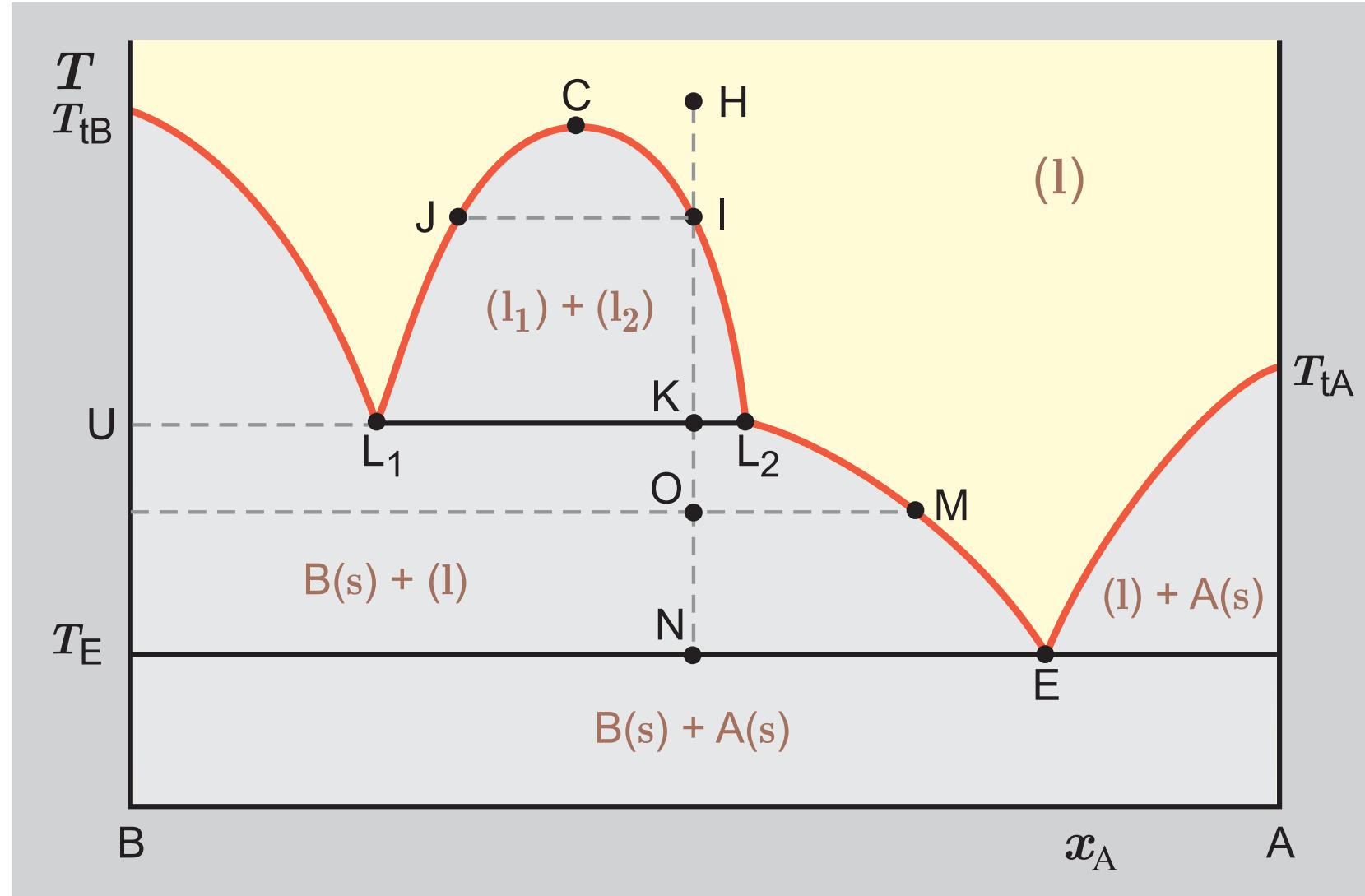


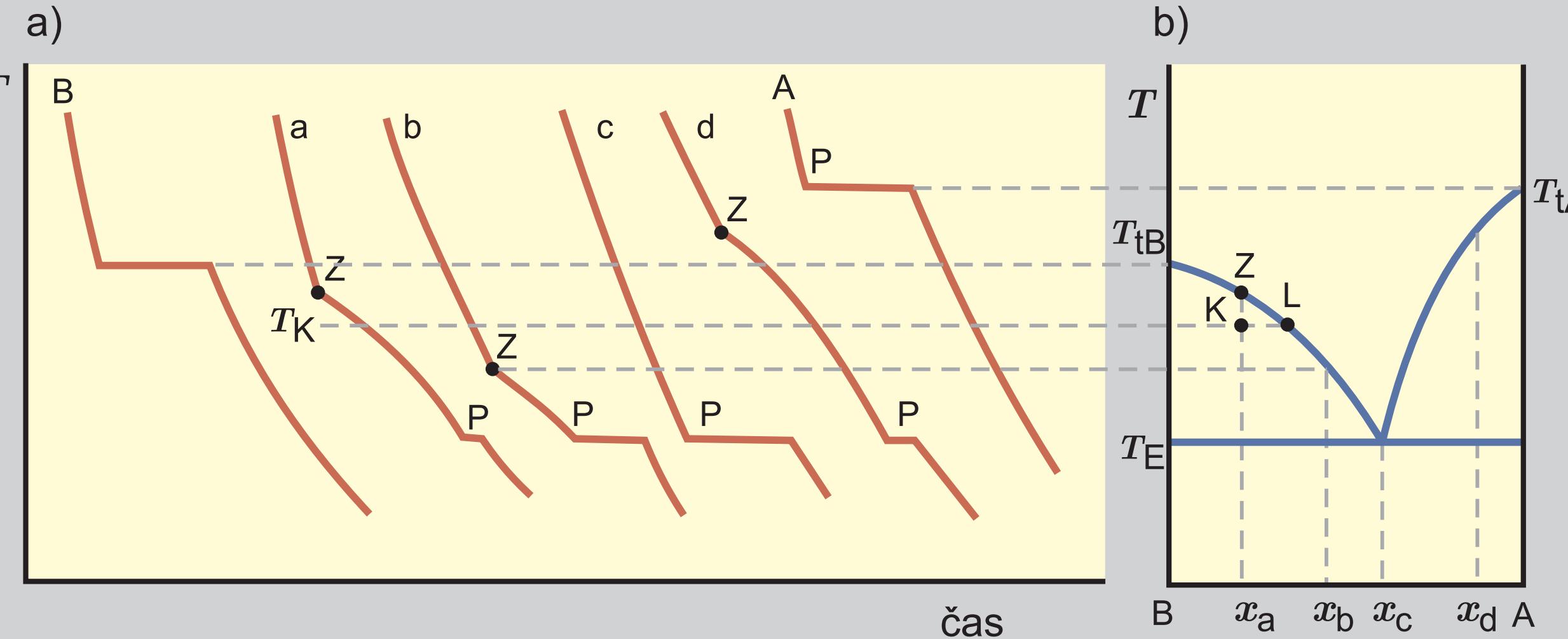
$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{tání}} H_{m,1}}{RT^2}$$

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

← zlom,
protože entalpie tání se liší

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

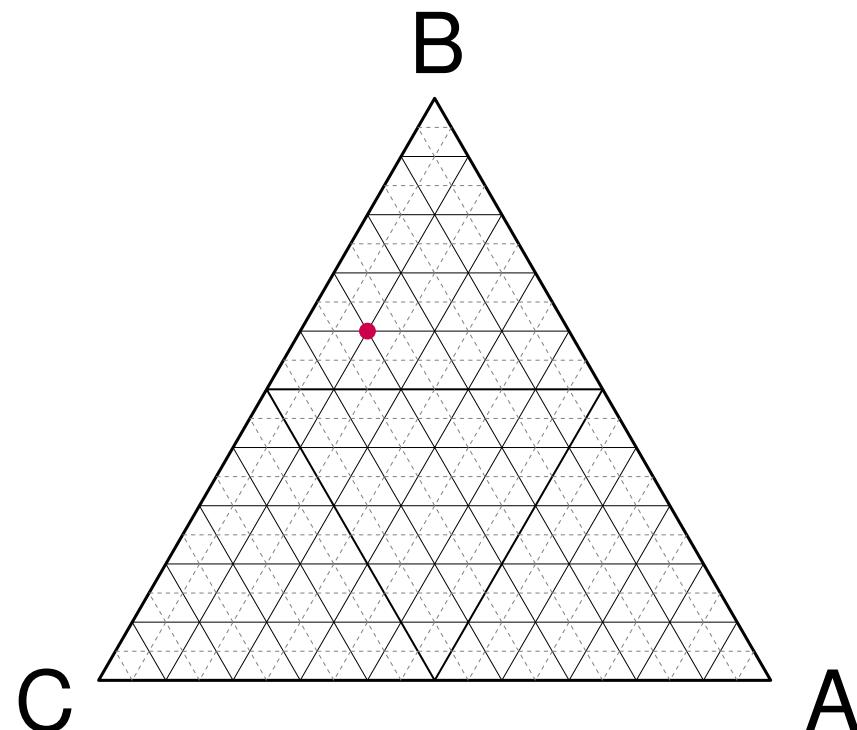




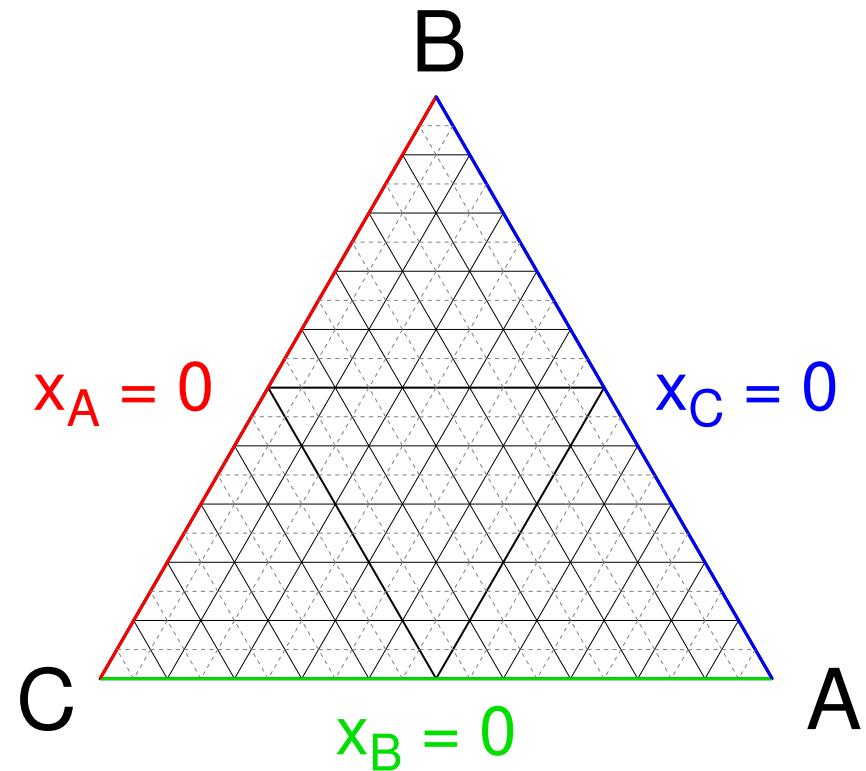
- prodleva ($\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$): čistá látka, eutektikum, sloučenina; DSC: pík
- zlom ($\nu \rightarrow \nu - 1$): krystalizace z roztoku (změna složení); DSC: skok

DSC = Differential Scanning Calorimetry

Ternární systémy – trojúhelníkové diagramy [p, T]



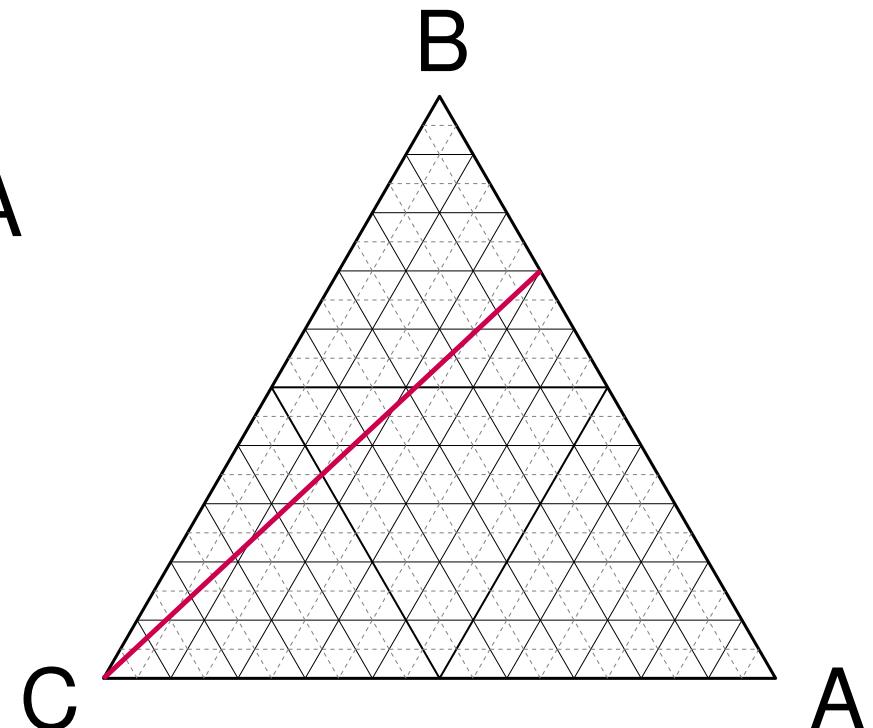
$x_A = 0.1, x_B = 0.6, x_C = 0.3$



$x_A = 0$

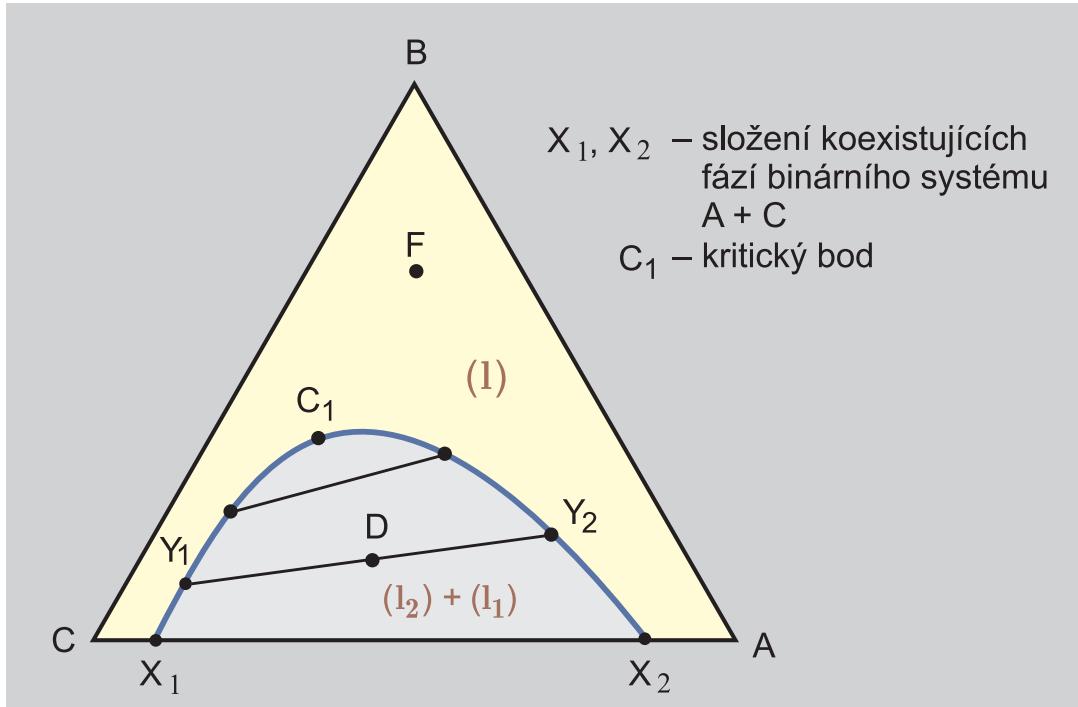
$x_C = 0$

$x_B = 0$

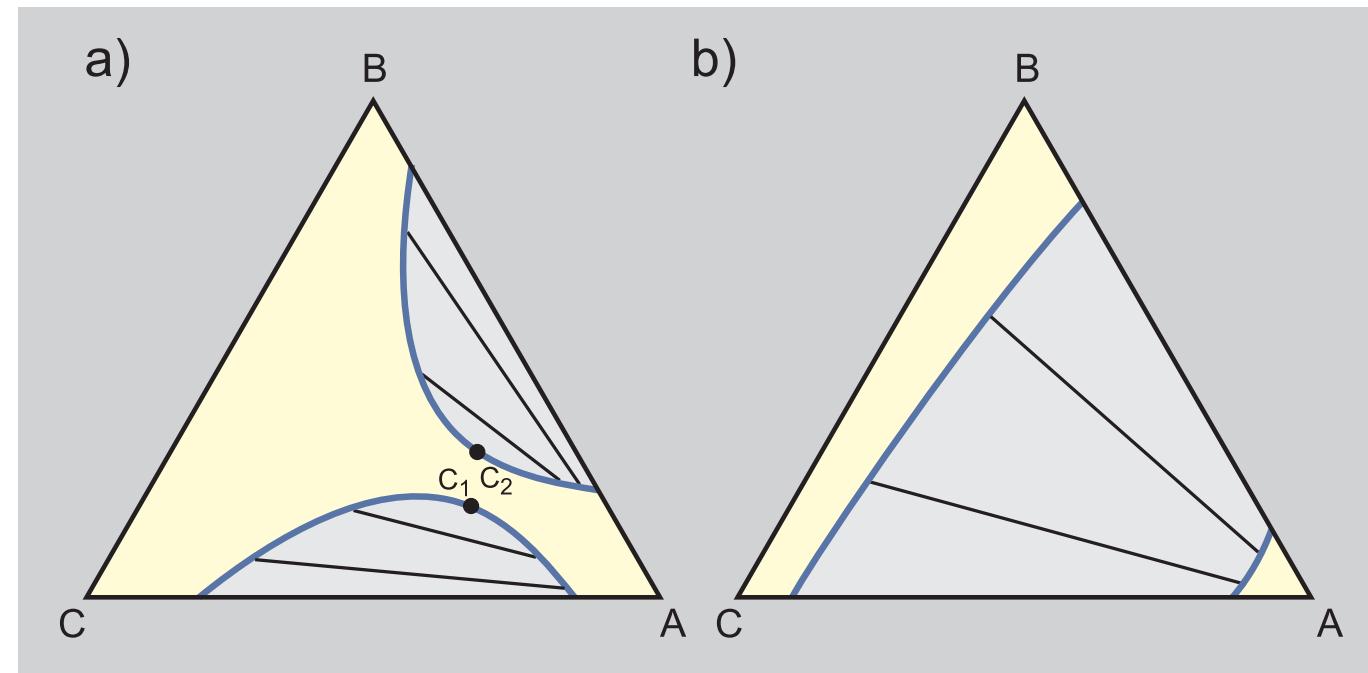


$x_A : x_B = n_A : n_B = 3 : 7$

Typy diagramů I

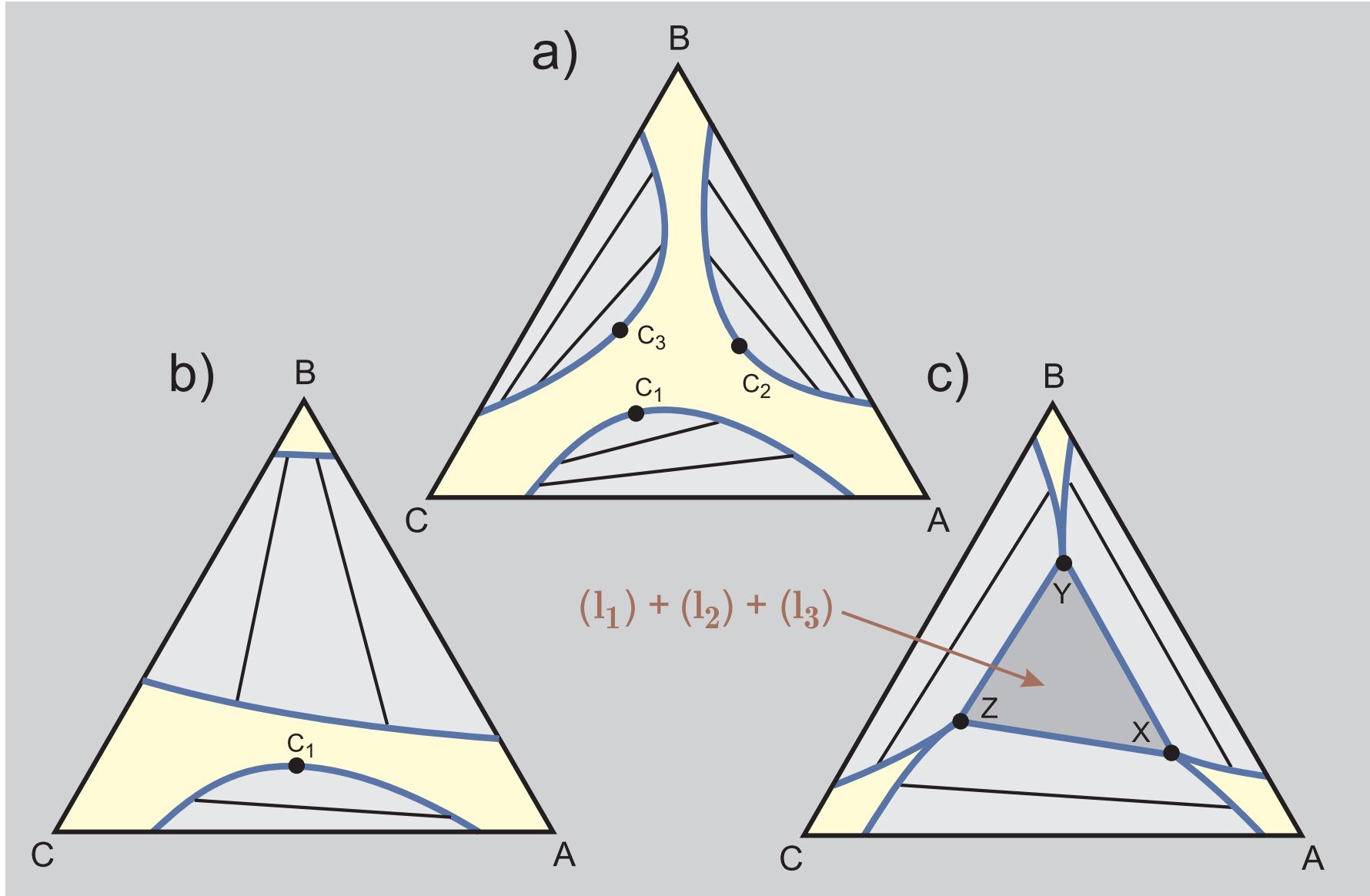


← A=voda, B=ethanol, C=butanol
 ↓ A=akrylonitril, B=voda, C=ethanol
 A=voda, B=butanol, C=pentanol ↓

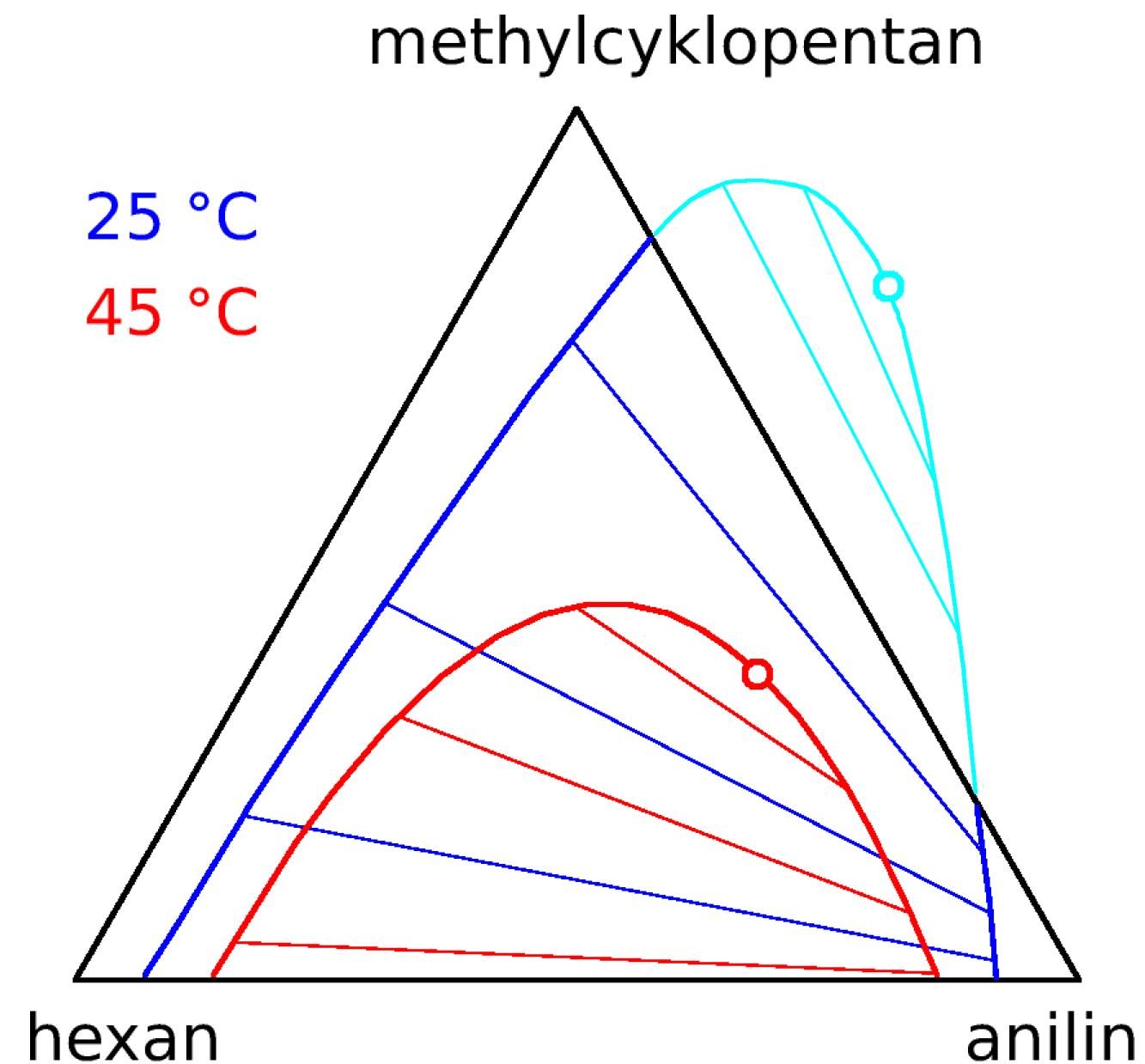


- binodála —————: $v = k - f + 2 - C = 1$, protože $k = 3, f = 2, C = 2([p, T])$
- konoda (spojovací úsečka, *tie line*) (např. Y₁-D-Y₂)
- kritický bod (C): $v = k - f + 2 - C = 1$, protože $k = 3, f = 1, C = 4 = 2(\text{krit. bod}) + 2([p, T])$
- pákové pravidlo

Typy diagramu II



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



Nernstův rozdělovací zákon

- kapaliny O + W se nemísí
- A (libovolné skupenství) se rozpouští málo v obou

O(I) s malým množstvím A: $a_A^{(O)} = x_A^{(O)} \gamma_A^{(A)}$

W(I) s malým množstvím A: $a_A^{(W)} = x_A^{(W)} \gamma_A^{(W)}$

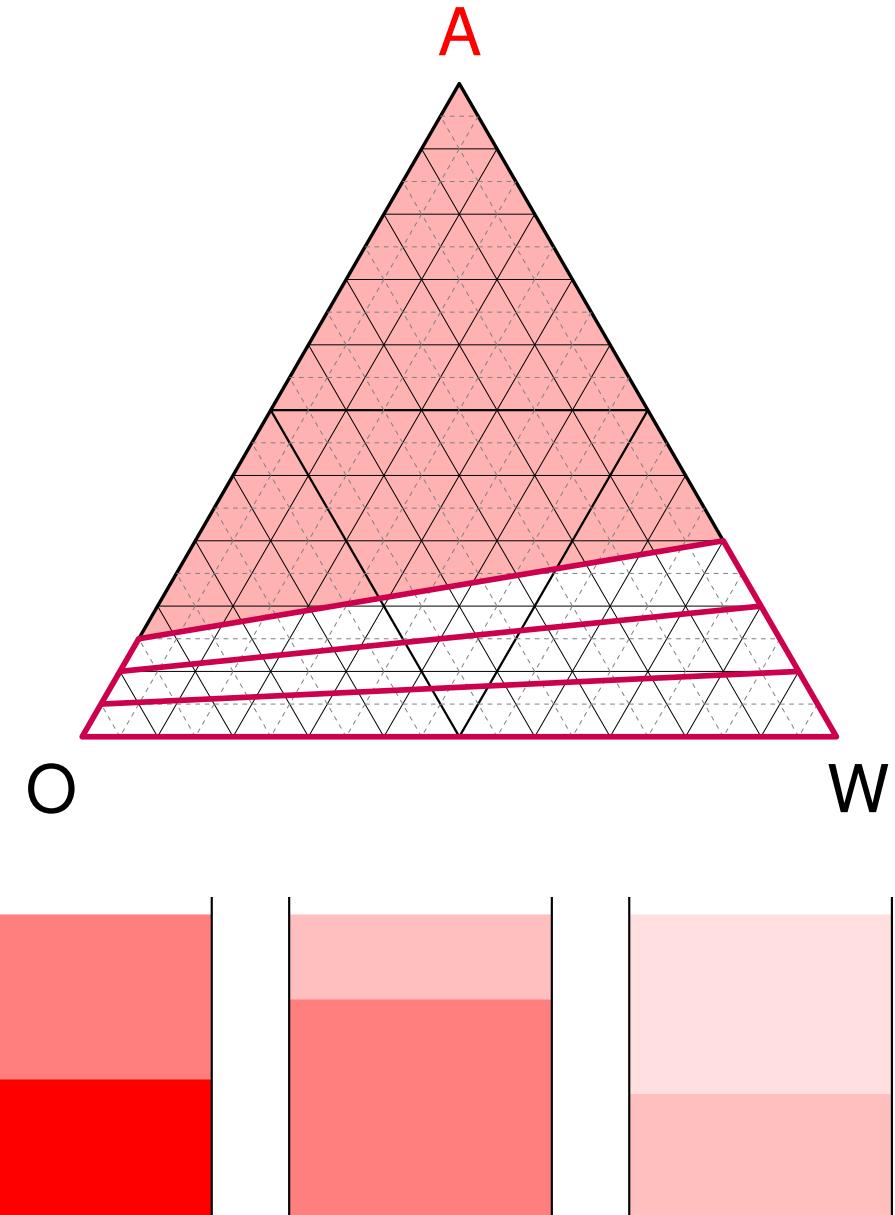
standardní stav • pro všechny látky

$$a_A^{(O)} = a_A^{(W)} \Rightarrow \frac{x_A^{(O)}}{x_A^{(W)}} = \frac{\gamma_A^{(W)}}{\gamma_A^{(O)}} = K_N, \text{ častěji: } \frac{c_A^{(O)}}{c_A^{(W)}} = K_N$$

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



Nernstův rozdělovací zákon – příklad

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

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

$$\frac{c_{I_2}^{(CCl_4)}}{c_{I_2}^{(H_2O)}} = K_{N_c}$$

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

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

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

Látka ve směsném rozpouštědle

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

A₁ = nasycený ◈ NaCl ve vodě:

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

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

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

A₂ = složení směsného rozpouštědla:

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

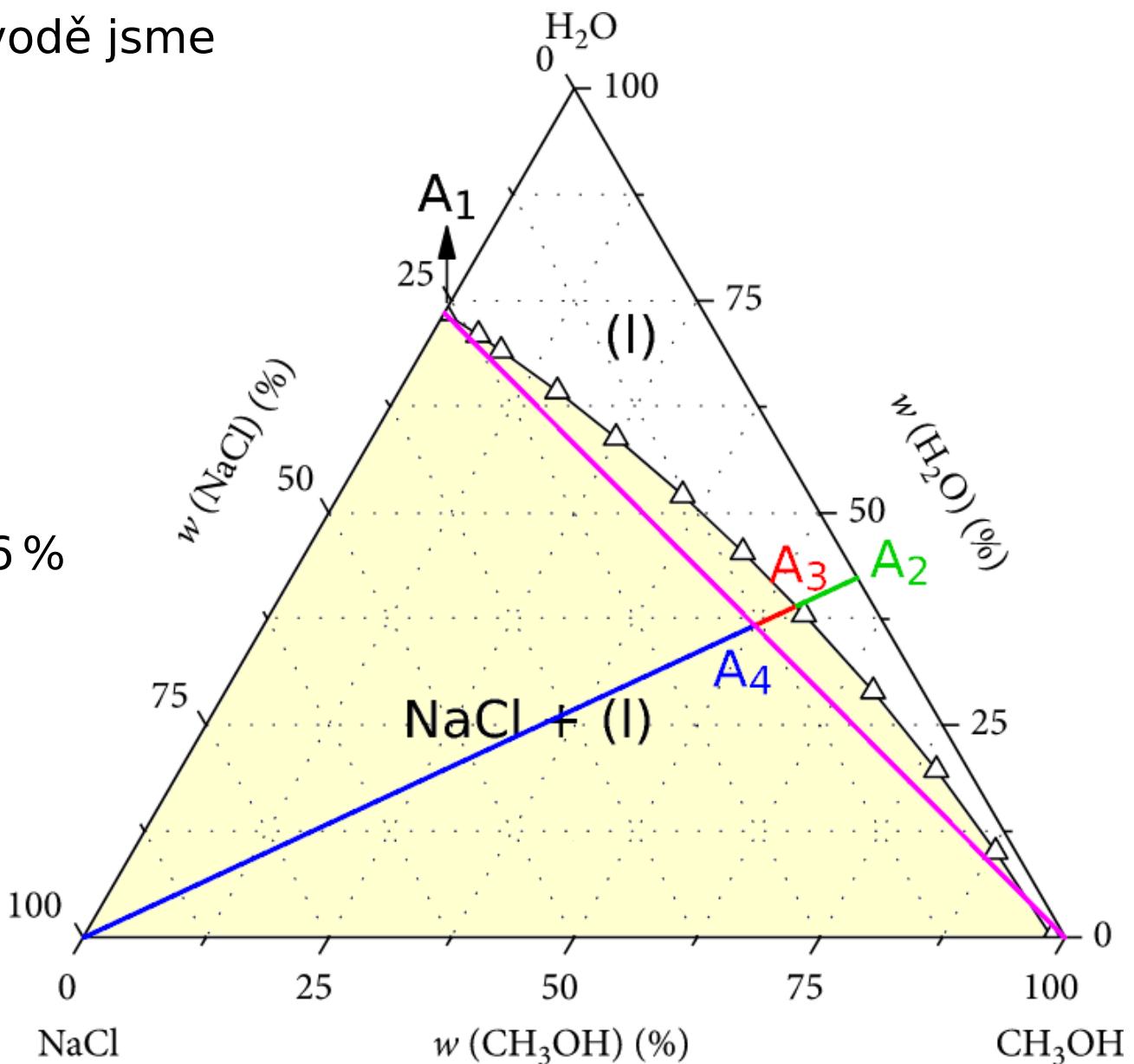
vyneseeme do grafu a spojíme s čistým NaCl

A₃ = nasycený ◈ NaCl ve směs. rozpouštědle

A₄ = naše směs

Vysráží se:

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



Dvě soli v roztoku

Příklad. Máme 1 kg roztoku obsahujícího 20 hm.% NaNO_3 a 20 hm.% KNO_3 . 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) KNO_3 , asi 31 hm.% + 31 hm.%

b) Bod nasycení oběma solemi:

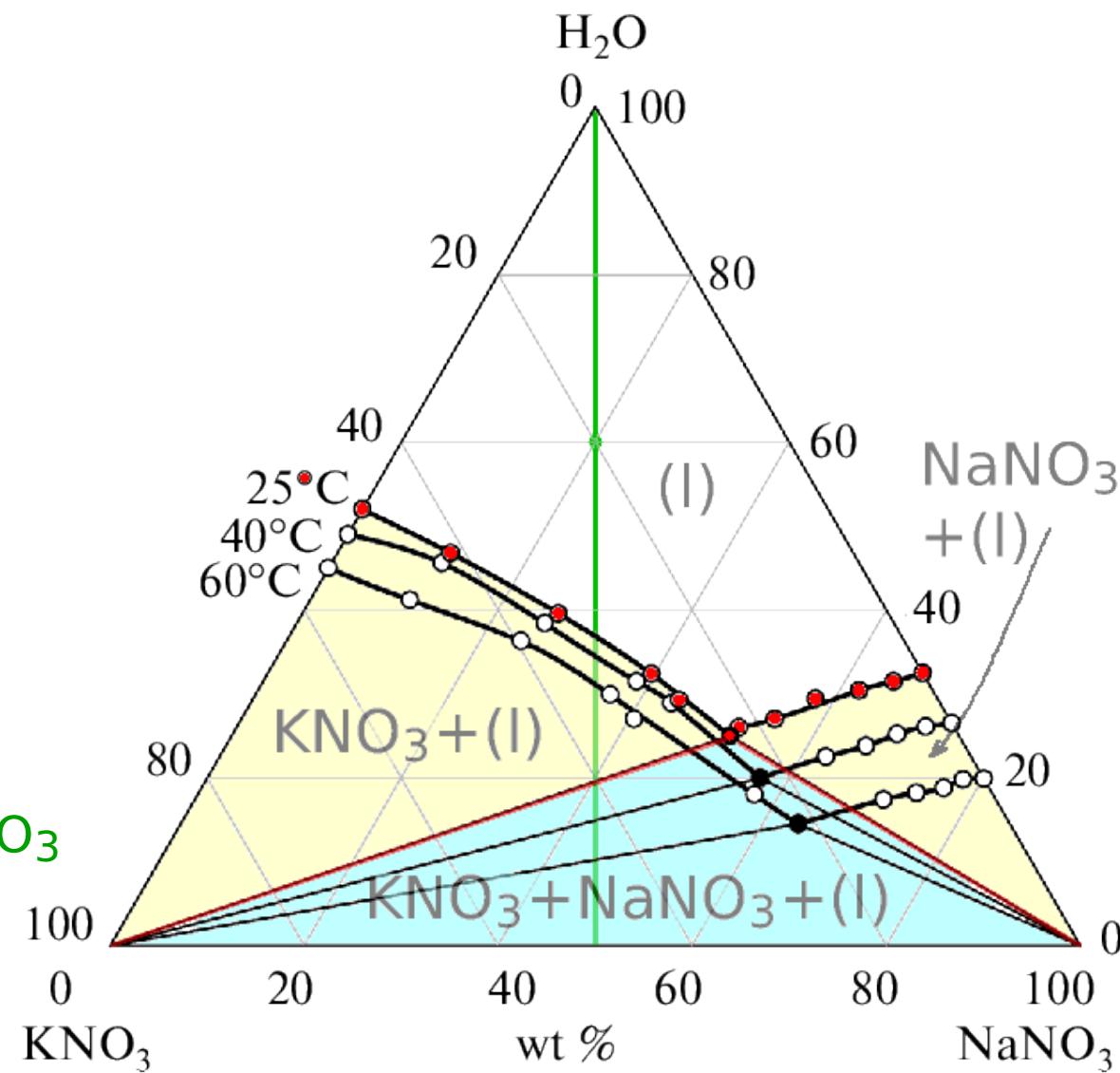
51 % NaNO_3 , 23 % KNO_3 , 26 % H_2O

Na začátku: 200 g obou solí

V trojném bodě v \odot : 51 % 200 g NaNO_3

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

Zkrystalizovalo $200 \text{ g} - 90 \text{ g} = \underline{\underline{110 \text{ g }}} \text{ KNO}_3$



Dvě soli v roztoku: alternativní řešení

- NaNO₃ začne krystalizovat v bodě, kdy je složení heterogenní směsi roztok + KNO₃ dán bodem protnutí 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:

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

