

Rovnováha kapalina–kapalina (LLE)

s.1
B08

20. listopadu 2008

Mísitelnost:

- úplná: voda + ethanol ($\gamma_i \approx 1$)
- omezená: voda + butanol, voda + olej ($\gamma_i > 1$)

Diagramy:

- malá závislost na tlaku $\Rightarrow T-x$ diagramy
- binodála
- kritický bod: horní a dolní kritická rozpouštěcí teplota

Pákové pravidlo:

- globální složení: Z_i

$$\frac{\bar{n}}{\bar{n}} = \frac{|R''H|}{|HR'|} = \frac{Z_1 - \bar{x}_1}{\bar{x}_1 - Z_1}$$

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?

$\bar{x}_1 = 0.019$ a $\bar{x}_1 = 0.484$

Přehánění s vodní parou

s.5
B08

Voda + téměř nerozpustná organická látka

\bar{x} = fáze bohatá na látku 1: $p_1 = \bar{x}_1 p_1^s \approx p_1^s$

\bar{x} = fáze bohatá na látku 2: $p_2 = \bar{x}_2 p_2^s \approx p_2^s$

\Rightarrow

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

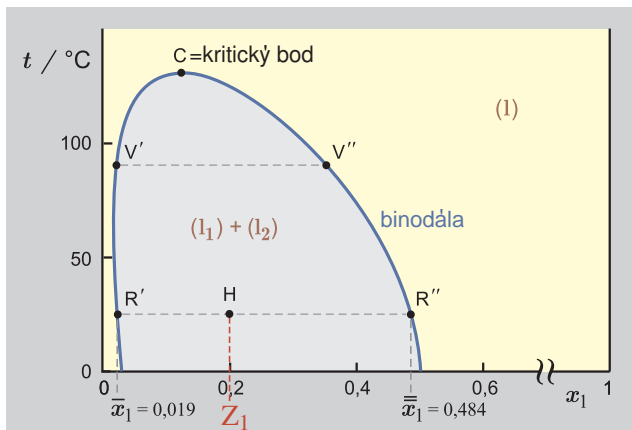
Je-li (2)=voda, pak obv. $y_1 = p_1/p \ll 1$, ale protože $M_1 \gg M_2$, je výtěžek $m_1/m_2 = y_1 M_1/M_2$ přijatelný.

Rozlišujte:

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

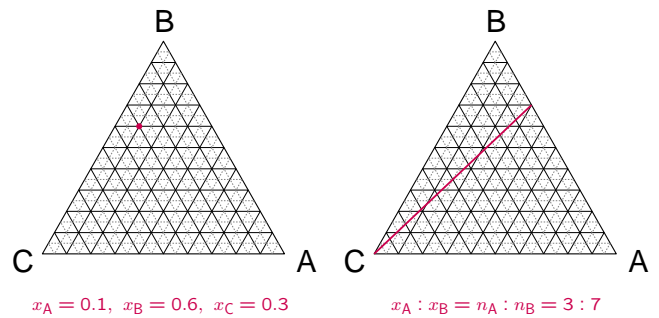
LLE: voda + 1-butanol za vyšších tlaků

s.2
B08



Ternární systémy – trojúhelníkové diagramy [p, T]

s.6
B08



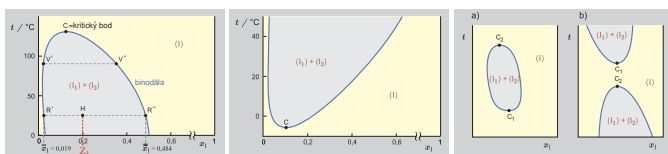
Rovnováha kapalina–kapalina (LLE)

s.3
B08

- horní kritická rozpouštěcí teplota (UCST) – častá, protože teplota podporuje míšení (voda + vyšší alkoholy)
- dolní kritická rozpouštěcí teplota (LCST) – méně častá (dipropylamin + voda)

Obskurní případy:

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

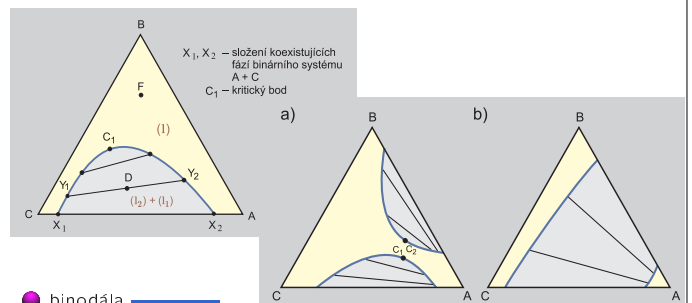


1-butanol + voda dipropylamin + voda nikotin + voda S + aro

Výpočty založeny na: $\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^*$ [•] čili $\bar{a}_i \equiv \bar{\gamma}_i \bar{x}_i = \bar{a}_i \equiv \bar{\gamma}_i \bar{x}_i$ nebo funkci $G_m(x_1)$ (společná tečna).

Typy diagramů I

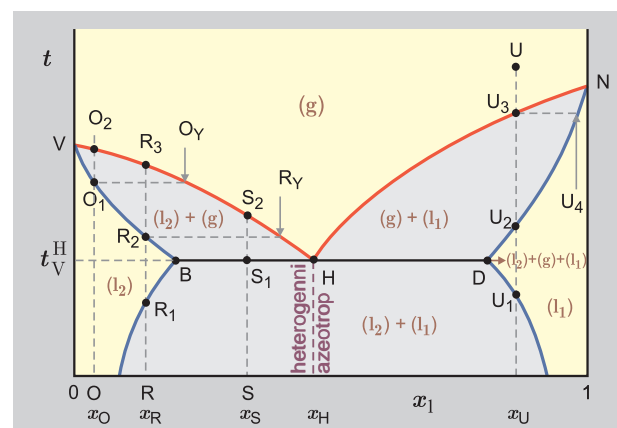
s.7
B08



- binodála
- konoda (spojovací přímka, tie line) (např. Y_1-D-Y_2)
- kritický bod (C)
- pákové pravidlo

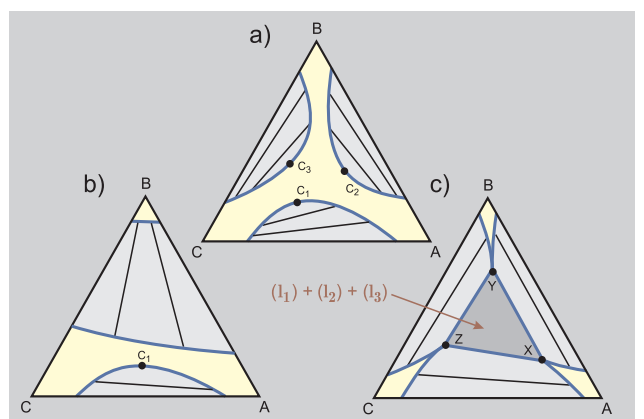
Rovnováha kapalina–kapalina–pára (VLLE)

[nsk/nsked.sh]
s.4
B08



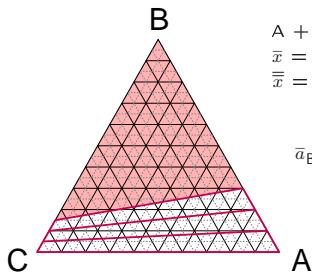
Typy diagramů II

s.8
B08



Nernstův rozdělovací zákon

s.9
B08



A + C se nemísí, B se rozpouští málo
 $\bar{x} = A$ s malým množstvím B: $\bar{a}_B = \bar{x}_B \bar{\gamma}_B$
 $\bar{x} = C$ s malým množstvím B: $\bar{a}_B = \bar{x}_B \bar{\gamma}_B$

$$\bar{a}_B = \bar{a}_B \Rightarrow \frac{\bar{x}_B}{\bar{x}_B} = \frac{\bar{\gamma}_B}{\bar{\gamma}_B} \approx \text{const} = K_{N_x}$$

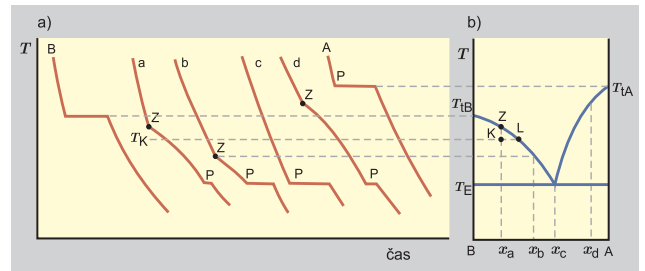
případně $\frac{\bar{c}_B}{\bar{c}_B} = K_{N_c}$

Příklad. Nernstův koeficient pro rozdělení jodu mezi tetrachlormethan a vodu je $K_{N_c} = 85$. Máme roztok 0.3 g jodu v litru vody. Kolik jodu zbyde v roztoku po trojnásobném vytřepání vždy s 1 dl tetrachlormethanu?

6W 5E 0

Termická analýza

s.13
B08



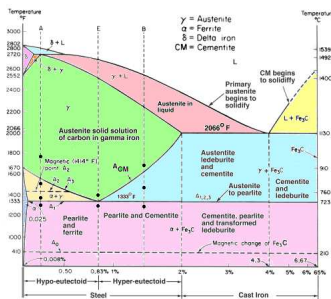
- prodleva ($v = 1 \rightarrow v = 0$): čistá látka, eutektikum, sloučenina
- zlom ($v \rightarrow v - 1$): krystalizace z roztoku (změna složení)

Rovnováha kapalina–tuhá fáze

s.10
B08

Složité – polymorfismus, sloučeniny, tuhé roztoky ...

- liquidus (křivka bodů tuhnutí) $\hat{=}$ rosý bod pro VLE
- solidus (křivka bodů tání) $\hat{=}$ bod varu pro VLE
- eutektikum $\hat{=}$ heterogenní azeotrop pro VLE



Kryoskopie

s.14
B08

Látka se (alespoň omezeně) rozpouští v rozpouštědle, ale v pevné fázi netvoří s rozpouštědlem tuhý roztok \Rightarrow pokles teploty tání

1 = rozpouštědlo, 2 = rozpuštěná látka

Odvození (pro chytré hlavičky):
 – při teplotě tání T pro čisté látky:

$$\mu_1^{(s)}(T) = \mu_1^{(l)}(T)$$

– při teplotě tání $T - \Delta T$ pro složení roztoku $1 - x_1 = x_2 \ll 1$:

$$\mu_1^{(s)}(T - \Delta T) = \mu_1^{(l)}(T - \Delta T) + R(T - \Delta T) \ln x_1 \approx \mu_1^{(l)}(T - \Delta T) - RTx_2$$

– rozdíl, použijeme $\partial \mu / \partial T = -S_m$

$$-RTx_2 = \Delta T(S_{1m}^{(s)} - S_{1m}^{(l)}) = \Delta T \frac{\Delta_{\text{tan}} H_{1m}}{T} \Rightarrow$$

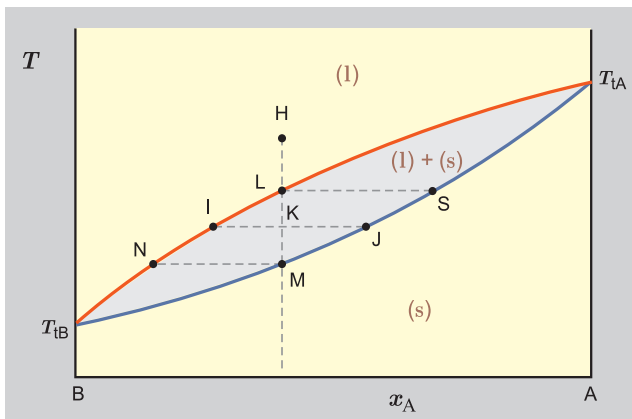
$$\Delta T = -K_K m_2 \quad K_K = \frac{RT_{\text{tání}}^2 M_1}{\Delta_{\text{tání}} H_{1m}}$$

Příklad. Při jaké teplotě začne mrznout pivo? $K_{K, \text{voda}} = 1.85 \text{ K kg mol}^{-1}$.

00 5 T - 1000

Složky mísitelné v (l) i (s)

s.11
B08



Složky mísitelné v (l), nemísitelné v (s)

s.12
B08

