

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

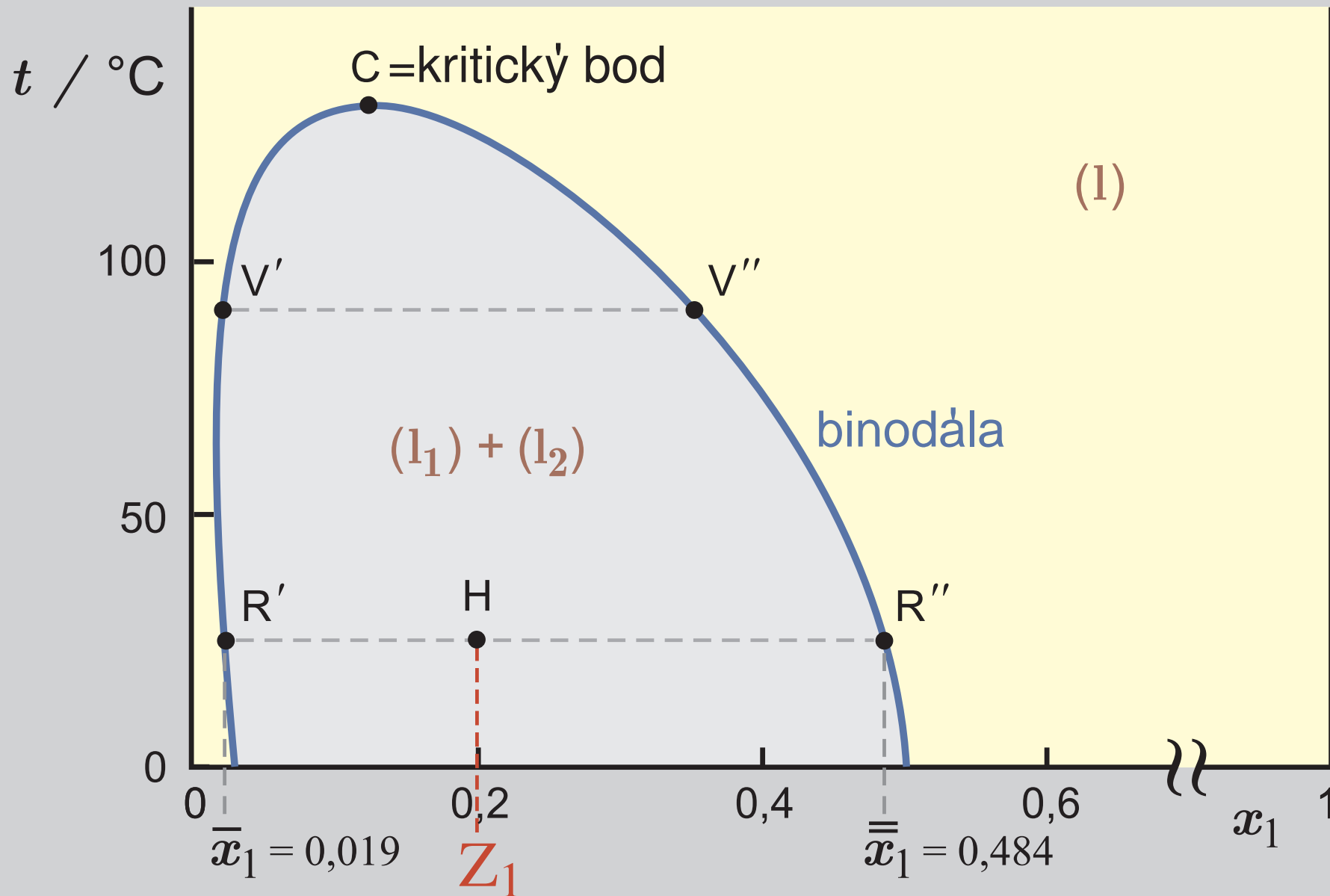
Pákové pravidlo:

- 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 kapalně 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?

2 fáze: $\bar{n} = 6.1 \text{ mol}$, $\bar{n} = 3.9 \text{ mol}$



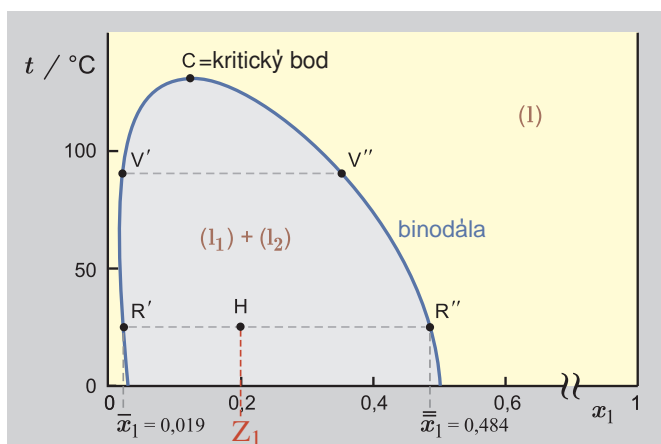
Rovnováha kapalina–kapalina (LLE)

s.3
B08

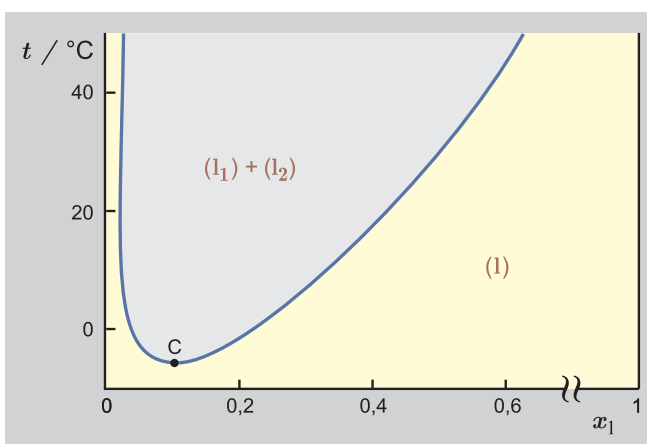
- horní kritická rozpouštěcí teplota (UCST) – častá, protože teplota podporuje míšení (voda + vyšší alkoholy)
- dolní kritická rozpouštěcí teplota (LCST) – méně častá (dipropylamin + voda)

Obskurní případy:

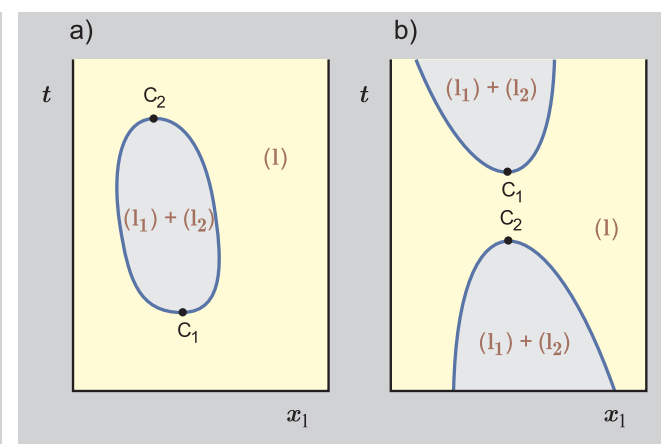
- uzavřená křivka (voda + nikotin, voda + tetrahydrofuran)
- dvě křivky



1-butanol + voda



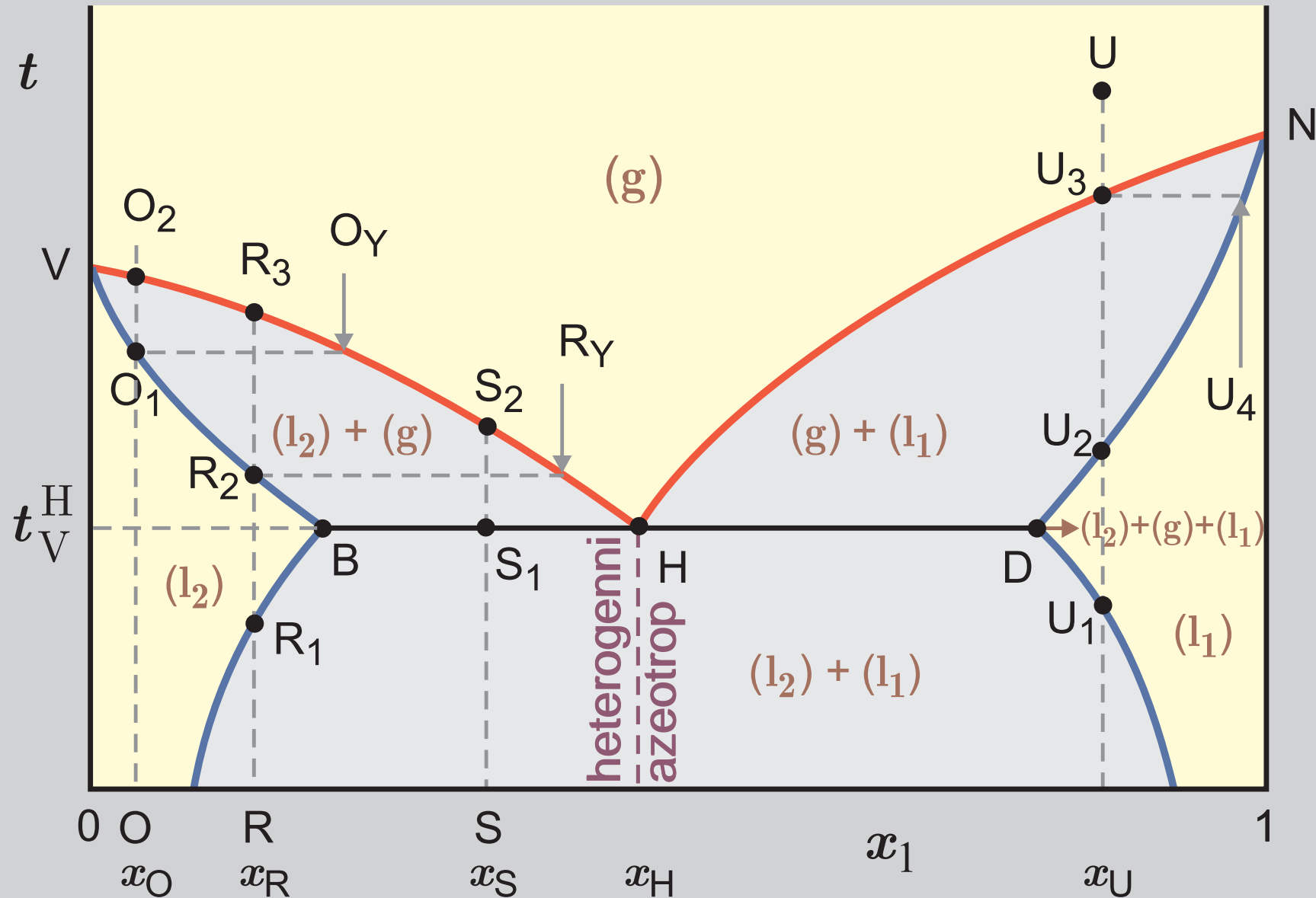
dipropylamin + voda



nikotin + voda S + aro

Výpočty založeny na: $\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^{\bullet}$ 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).

Rovnováha kapalina–kapalina–pára (VLLE)



Voda + téměř nerozpustná organická látka

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

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

⇒

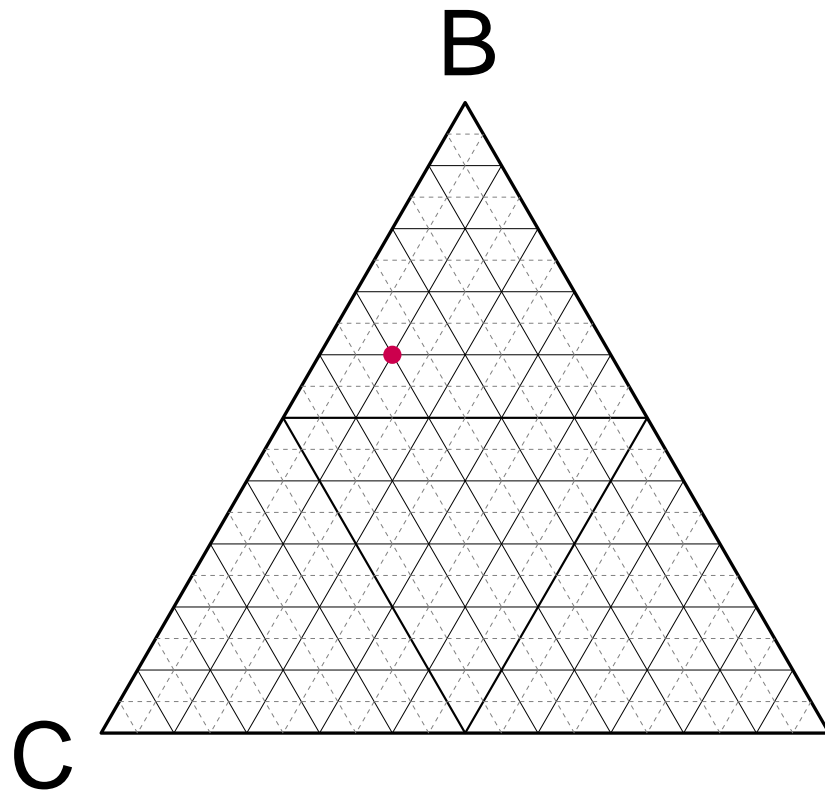
$$p = p_1 + p_2 = p_1^s + p_2^s$$

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.

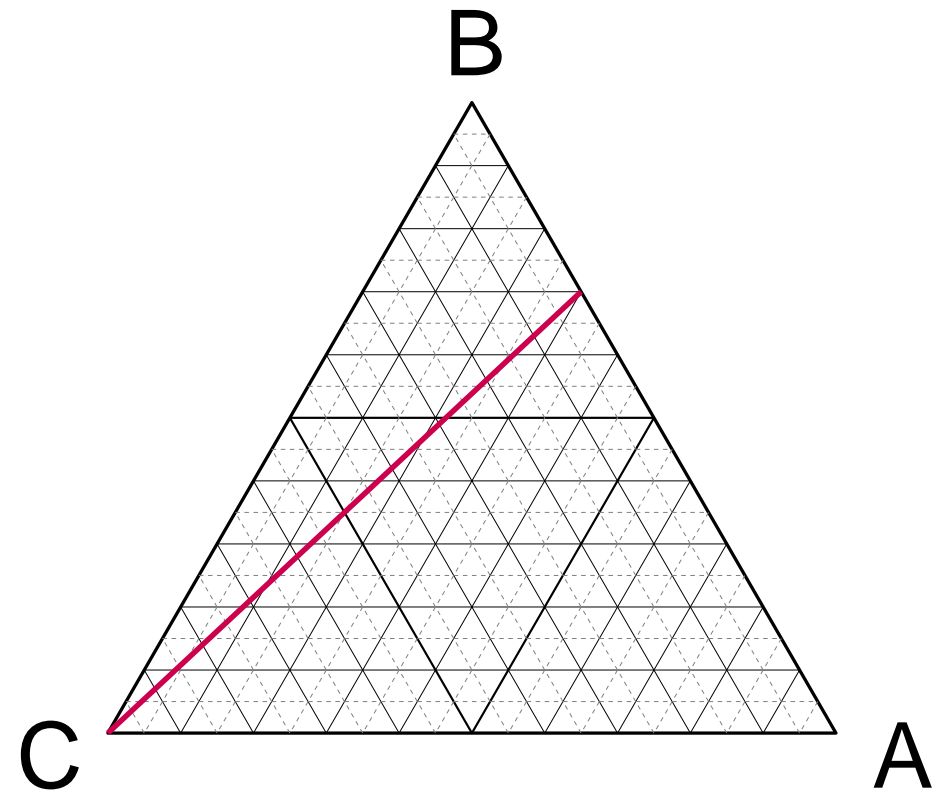
Rozlišujte:

● ideální směs (benzen+toluen): $p = x_1 p_1^s + x_2 p_2^s$

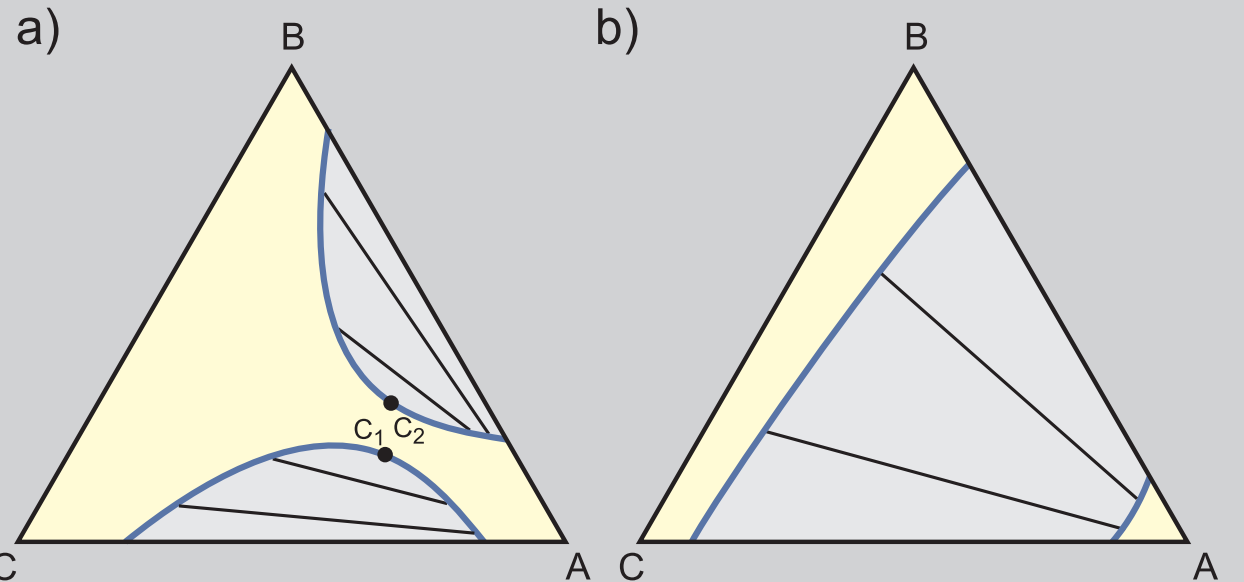
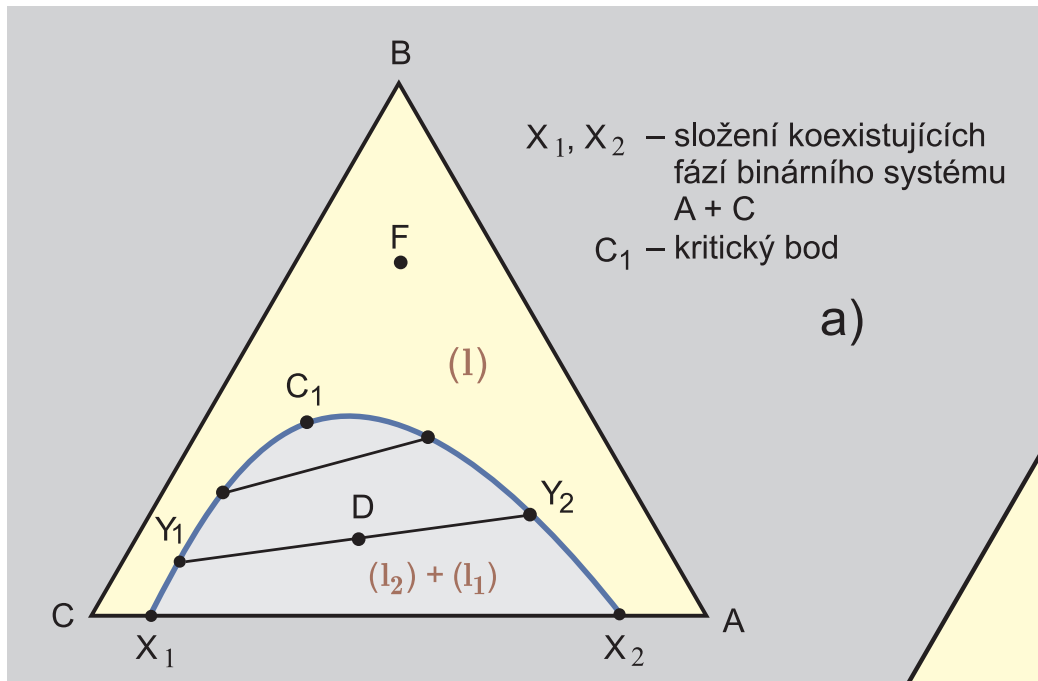
● nemísitelné kapaliny (voda+benzen): $p = p_1^s + p_2^s$



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



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

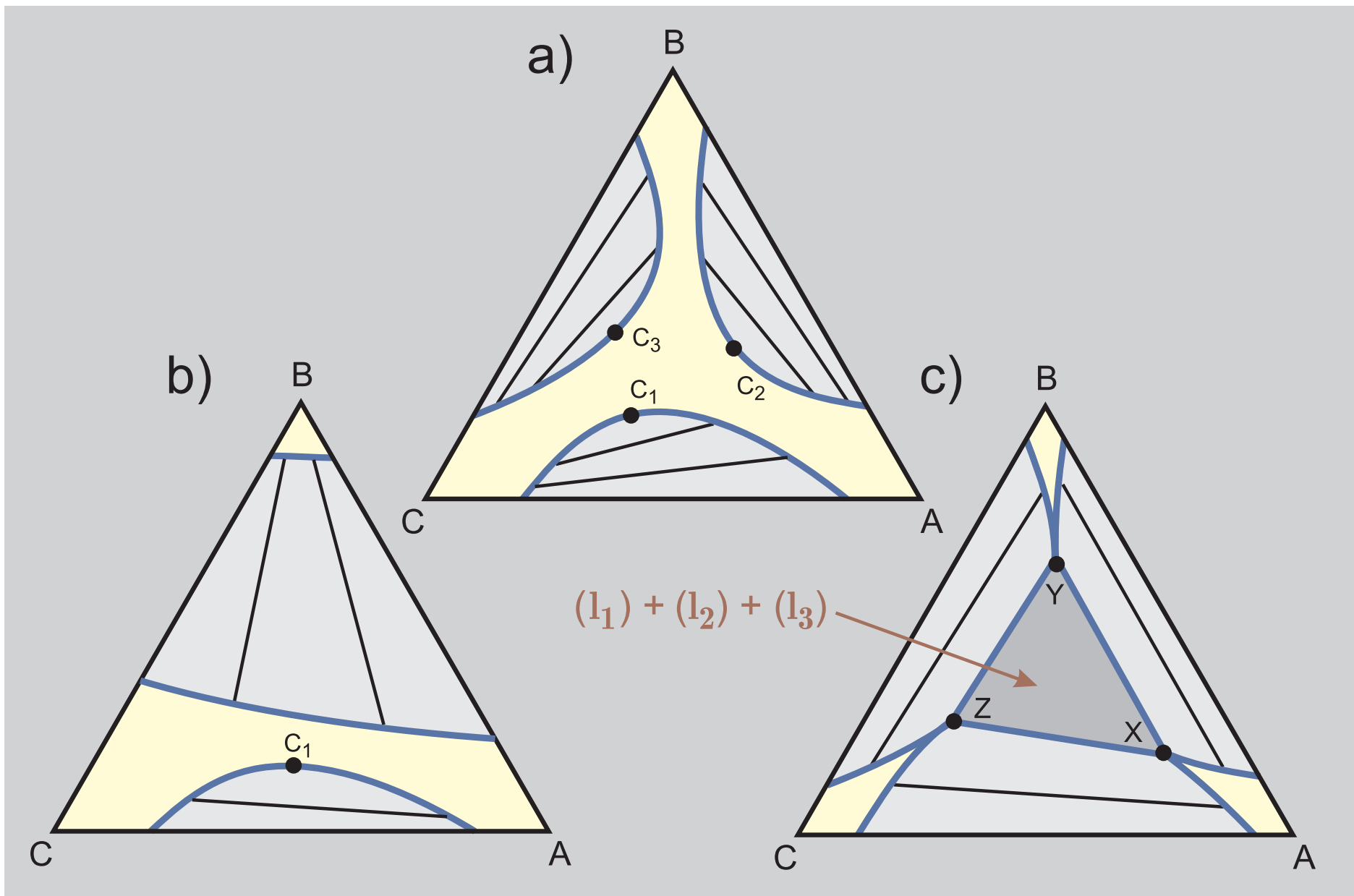


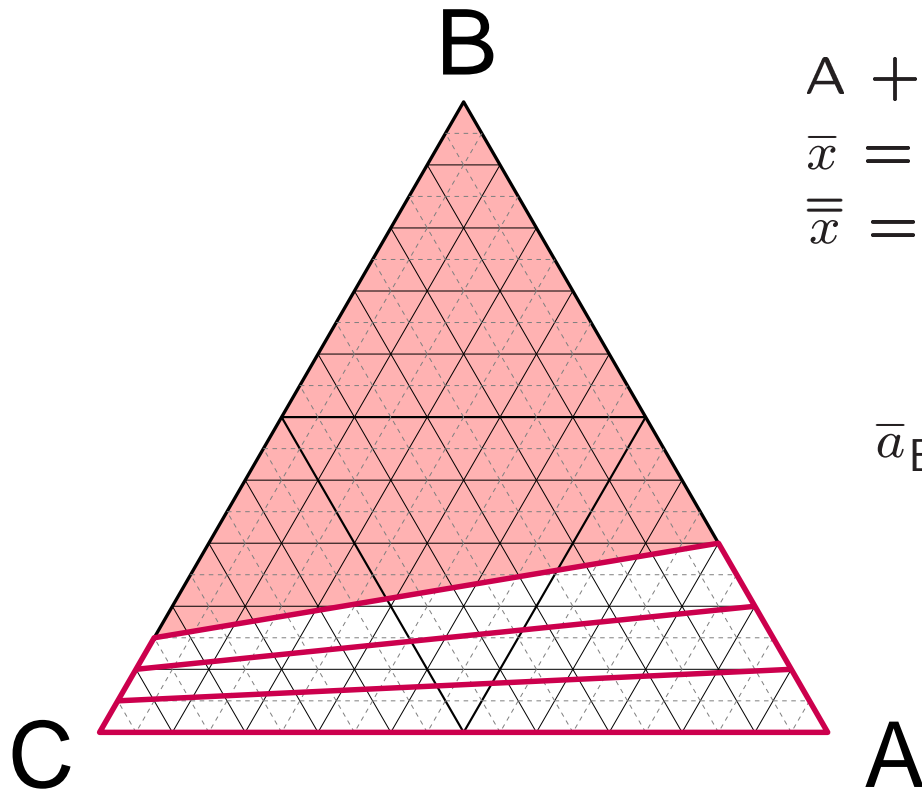
● binodála —————

● konoda (spojovací přímka, *tie line*) (např. Y₁–D–Y₂)

● kritický bod (C)

● pákové pravidlo





A + C se nemísí, B se rozpouští málo

\bar{x} = A s malým množstvím B: $\bar{a}_B = \bar{x}_B \bar{\gamma}_B$

$\bar{\bar{x}}$ = C s malým množstvím B: $\bar{\bar{a}}_B = \bar{\bar{x}}_B \bar{\bar{\gamma}}_B$

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

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

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 trojím vytřepání vždy s 1 dl tetrachlormethanu?

0.35 mg

Rovnováha kapalina–tuhá fáze

s.10
B08

Složité – polymorfismus, sloučeniny, tuhé roztoky ...

● liquidus (křivka bodů tuhnutí)

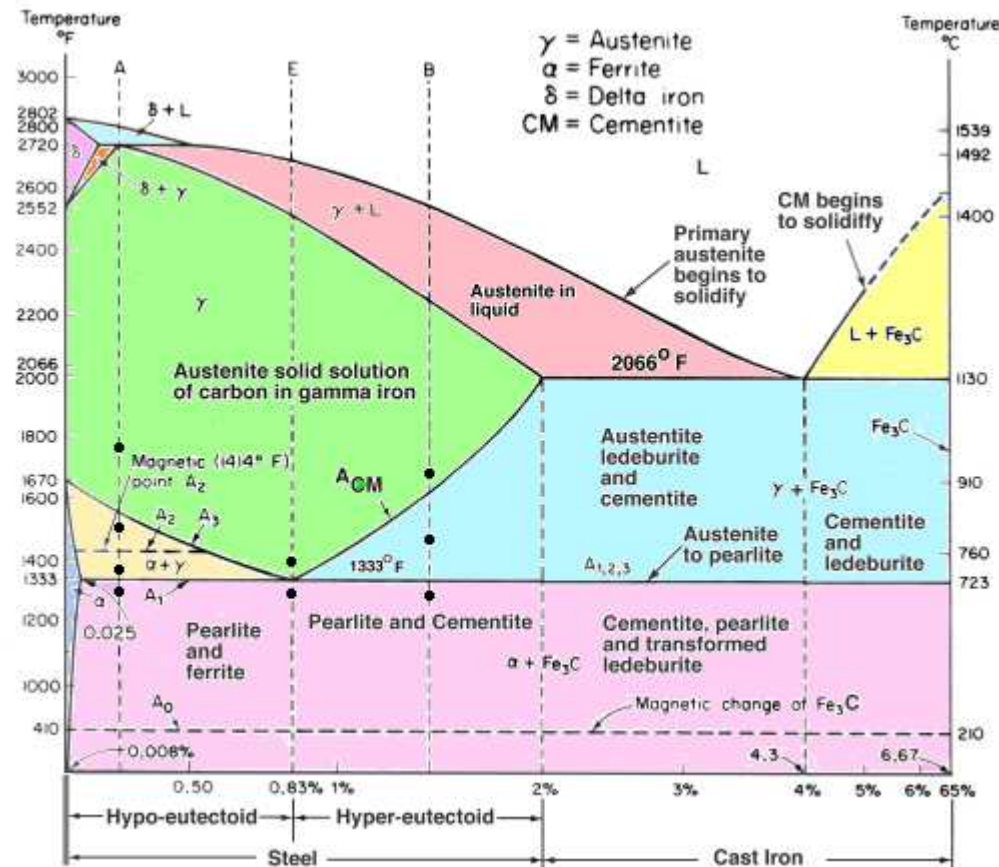
≡ rosný bod pro VLE

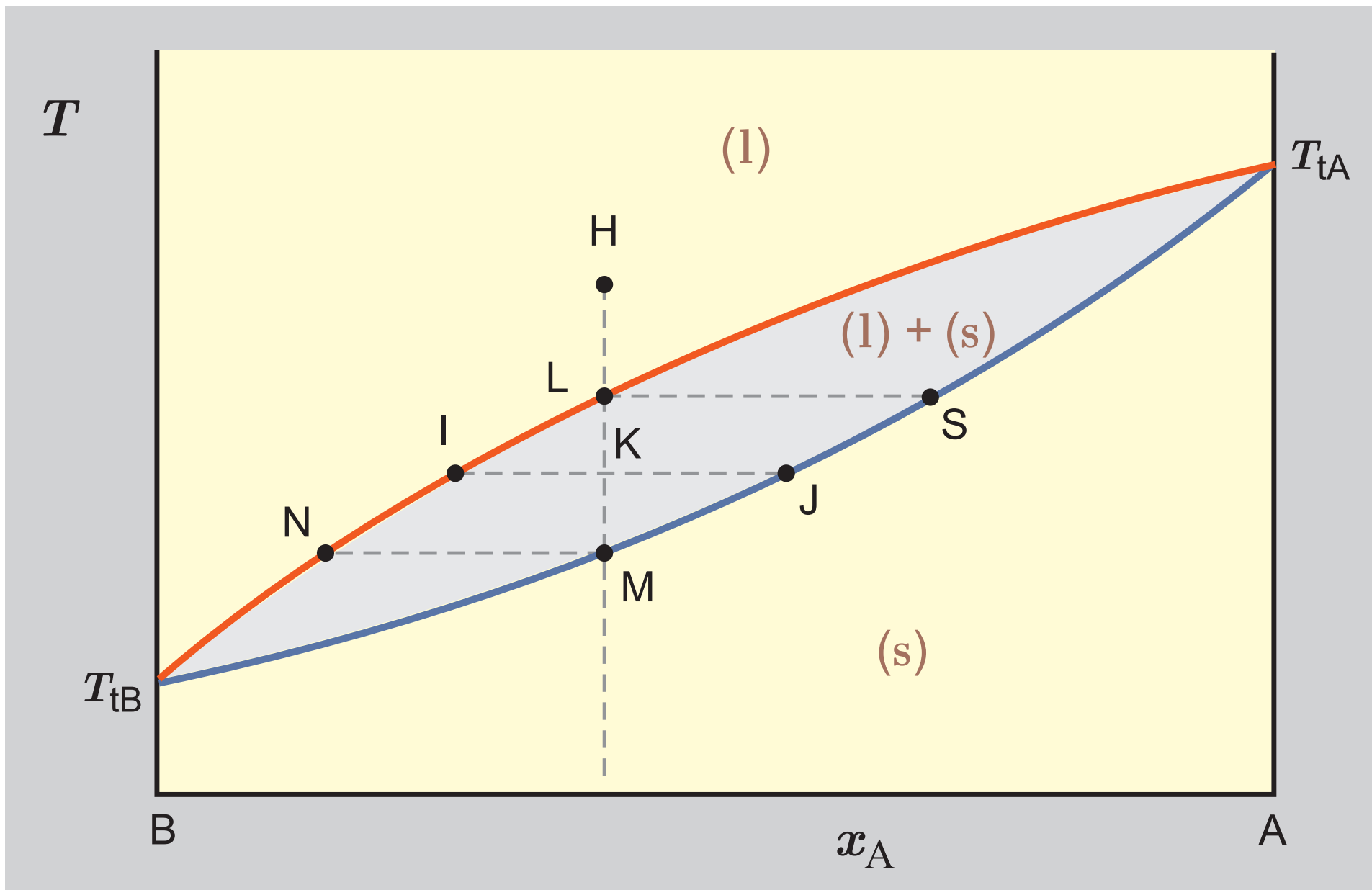
● solidus (křivka bodů tání)

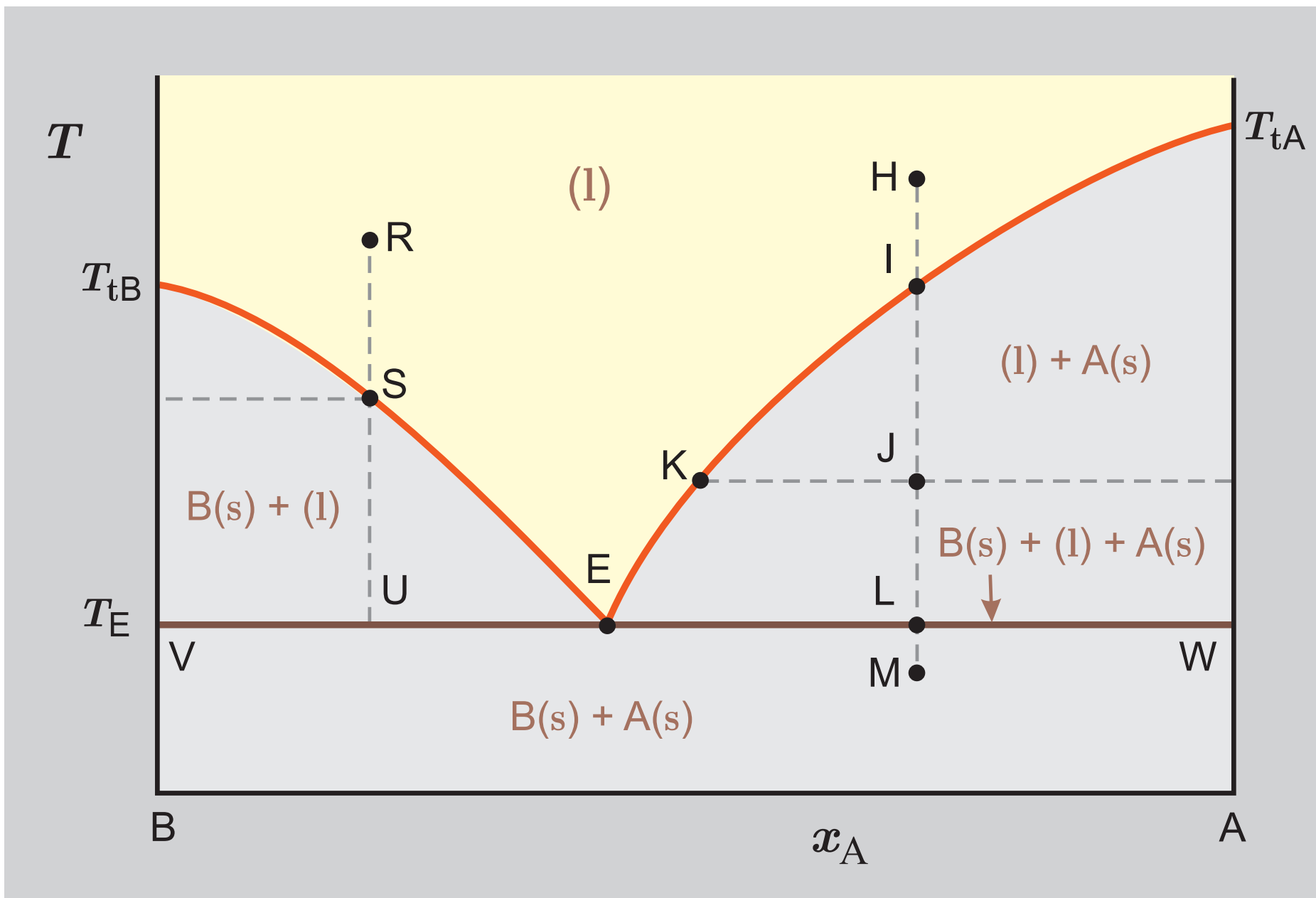
≡ bod varu pro VLE

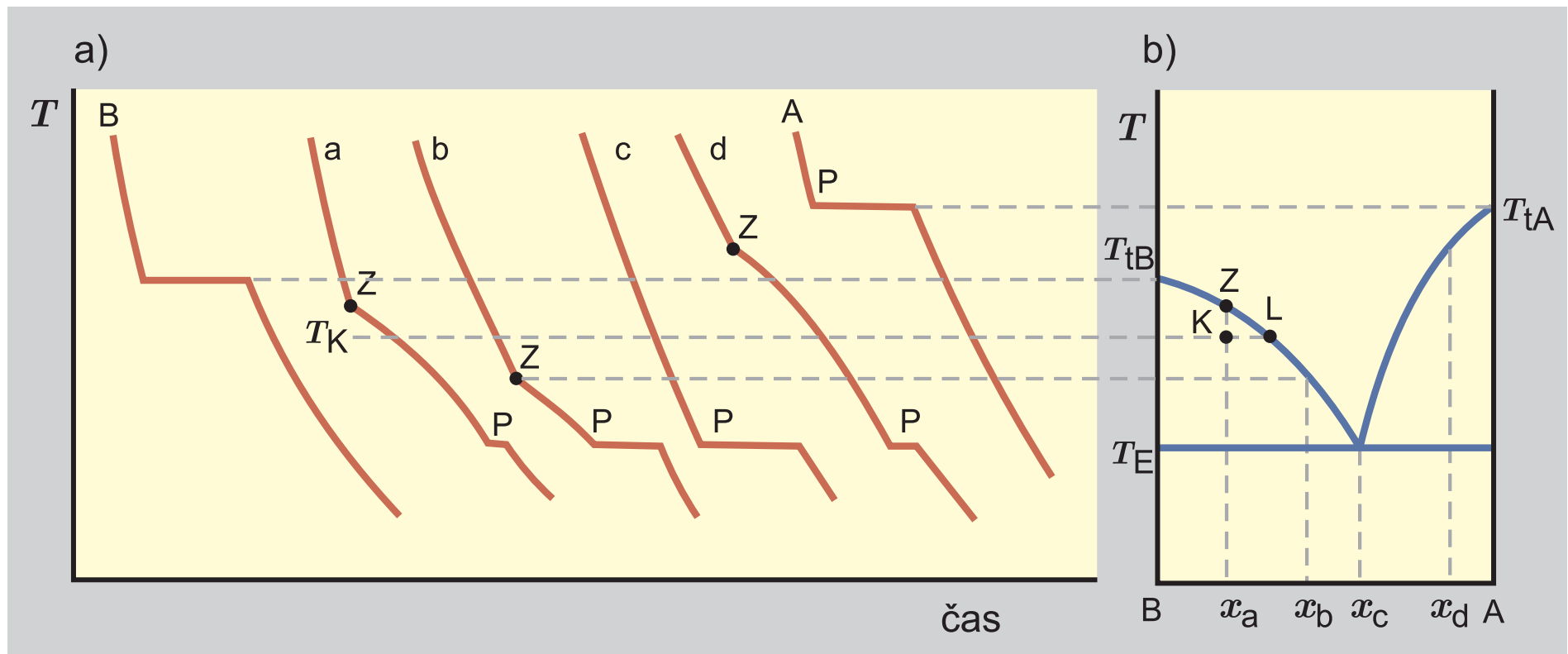
● eutektikum

≡ heterogenní azeotrop pro VLE









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

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 $\partial\mu/\partial T = -S_m$

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

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

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