

SLE: mísitelné v (l), nemísitelné v (s) s.1 m07

Podmínky rovnováhy – obecně:

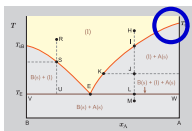
$$\mu_i^{(s)}(T, x_i) = \mu_i^{(l)}(T, x_i) \quad [p]$$

Pro $i = 1$ a $x_1 \approx 1$: vypadává čistá látka (1) a $\gamma_1 \approx 1$:

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

Vydělíme RT a zderivujeme:

$$\left(\frac{\partial \ln x_1}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{\text{tn}} H_m}{RT^2}$$



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

Pro $x_1 \approx 1$ je $T \approx T_{\text{tání}}$ a $\Delta_{\text{tn}} H_m \approx \text{const.}$ Pak lze integrovat:

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

Platí tím přesněji, čím méně máme látky 2 v látce 1.

Kryoskopie s.2 m07

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

Předpoklad: $x_1 \approx 1$ tj. $n_2 \ll n_1$

Odvození:

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

$$x_2 = \frac{n_2}{n} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{m_1/M_1} = m_2 M_1$$

$$\ln x_1 = \ln(1 - x_2) \approx -x_2 \quad \Delta T = T - T_{\text{tání}} \leq 0$$

$$\Delta T = -K_K m_2 \quad K_K = \frac{M_1 R T_{\text{tání}}^2}{\Delta_{\text{tn}} H_m}$$

K_K = kryoskopická konstanta

Rozpustnost plynů v kapalinách s.3 m07

látka 1 = rozpouštědlo

látka 2 = rozpuštěný plyn

$$(g) \text{ id. plyn: } \mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln \frac{p_2}{p^{\text{st}}}$$

$$(l) \infty \text{ zředění: } \mu_2 = \mu_2^{[x]} + RT \ln x_2$$

$$\Rightarrow \text{Henryho zákon} \quad p_2 = p^{\text{st}} \exp\left(\frac{\mu_2^{[x]} - \mu_2^\circ}{RT}\right) x_2 \equiv K_H x_2$$

Jsou různé varianty vztahu, nutno vyjít z rozměru „Henryho konstanty“!

Pokud plyn existuje jako kapalina (tj. je pod kritickou teplotou) a kapalná směs je ideální, pak $\mu^{[x]} = \mu^\bullet$ a z $\mu^\bullet - \mu^\circ = RT \ln(p^s/p^{\text{st}})$ dostaneme

$$K_H = p_2^\circ$$

Příklad. V tabulkách jsme našli Henryho konstantu oxidu uhličitého $k_h^\circ(25^\circ\text{C}) = 0.035 \text{ mol}/(\text{kg bar})$. Kolik litrů CO_2 se rozpustí v litru vody za tlaku 100 kPa? Kolik je K_H ? 0.87 dm³, 158 MPa

Rozpustnost plynů v kapalinách s.4 m07

- čím větší K_H , tím menší rozpustnost
- rozpustnost při bodu varu je nulová
- ve směsi pro každou složku zvlášť
- vysolovací efekt: rozpustnost se většinou snižuje v \odot solí
- Henryho zákon neplatí při reakci plynu s rozpouštědlem (NH_3 , SO_2 ve vodě)

Teplotní závislost Henryho konstanty

$$\ln K_H^\circ = \ln p^{\text{st}} + \frac{\mu_2^{[x]} - \mu_2^\circ}{RT} \Rightarrow \left(\frac{\partial \ln K_H^\circ}{\partial T}\right)_p = -\frac{H_{2,m}^{[x]} - H_{2,m}^\circ}{RT^2} = -\frac{\Delta_{\text{rozp}} H_{2,m}^\circ}{RT^2}$$

$\Delta_{\text{rozp}} H_{2,m}^\circ$ = rozpouštěcí teplo (v ∞ zředění = první diferenciální)

- většinou $\Delta_{\text{rozp}} H_{2,m}^\circ < 0 \Rightarrow K_H$ roste s T a rozpustnost klesá
- výjimky: malé molekuly v H_2O , N_2 v aromatických uhlovodících

Clausiova-Clapeyronova rovnice s.5 m07

Pro (l)-(g) [fáz=výp] a (s)-(g) [fáz=subl] za předpokladů:

$V_m^{(ls)} \ll V_m^{(g)}$ (ne velké tlaky)

(g) je ideální plyn (daleko od kritického bodu)

$$\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vp}} H_m}{RT^2}$$

tlak nasycených par

Další předpoklad: $\Delta_{\text{vp}} H_m$ nezávisí na teplotě

\Rightarrow

$$\ln \frac{p^s(T_2)}{p^s(T_1)} = -\frac{\Delta_{\text{vp}} H_m}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

neboli

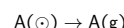
$$\ln p^s = A - \frac{\Delta_{\text{vp}} H_m}{RT} = A - \frac{B}{T}$$

Antoineova rovnice

$$\ln p^s = A - \frac{B}{T+C}$$

NEW: alternativní odvození s.6 m07

Uvažujme „reakci“



s rovnovážnou konstantou K . Platí

$$K = \frac{p_A/p^{\text{st}}}{x_2}$$

kde jsme použili pro roztok std. stav \bullet . Pak $K_H = K p^{\text{st}}$. Z van't Hoffovy reakční izobary

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$$

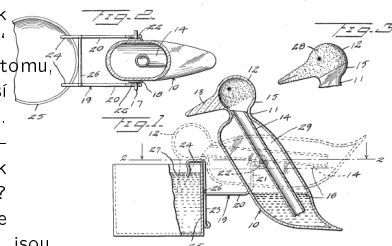
dostaneme teplotní závislost K_H , neboť $\Delta_r H = -\Delta_{\text{rozp}} H$.

Pták kejvák [xcat_ev/ptak_ev PTAKEJVAK] s.7 m07

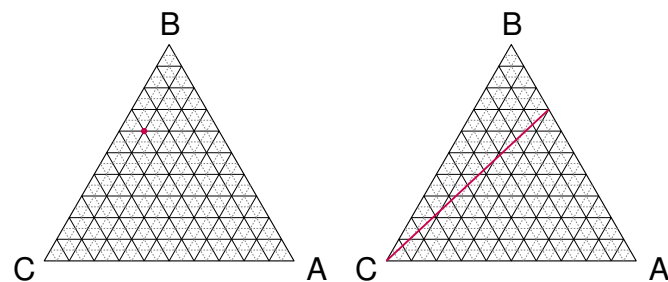
Příklad. Hračka zvaná „pták kejvák“ či „ptáček napíjáček“ je naplněna diethyletherem. K tomu, aby správně pracovala, musí být rozdíl hladin alespoň 5 cm. Jaká je maximální relativní vlhkost vzduchu, aby se pták mohl kývat, je-li teplota 20°C ? Konstanty Antoineovy rovnice $\ln p^s = A - B/(C+T)$ [kPa, K] jsou

pro ether $A = 13.9288$, $B = 2443.943$, $C = -45.09$ a pro vodu $A = 16.3293$, $B = 3841.2$, $C = -45.15$, hustota etheru je 0.714 g cm^{-3} .

% 66

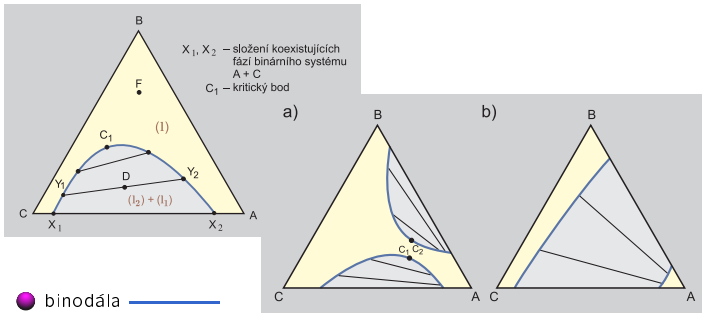


Ternární systémy – trojúhelníkové diagramy [p, T] s.8 m07

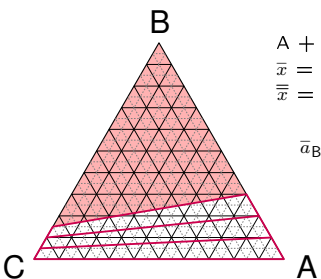
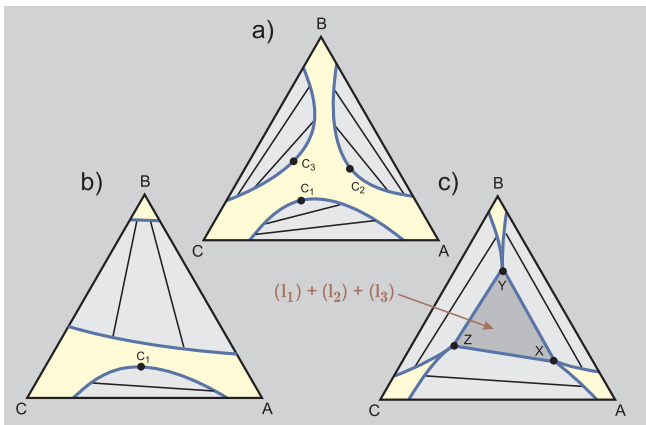


$$x_A = 0.1, x_B = 0.6, x_C = 0.3$$

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



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



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

0.35 g

Příklad. Máme 1 kg roztoku solí A (5 hm.%) a B (10 hm.%). Roztok nasycený současně solí A i solí B má koncentraci 30 hm.% A a 35 hm.% B. Jaká sůl začne krystalizovat při odpařování roztoku a kolik jí lze maximálně získat?

B, max. 42 g

