

# 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  $\gamma_1 \approx 1$ :

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

Vydělíme  $RT$  a zderivujeme:

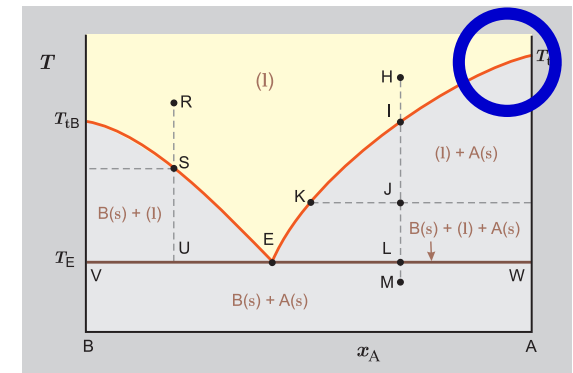
$$\left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{tn}} H_m}{RT^2}$$

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.



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:

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

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

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

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

$K_K$  = kryoskopická konstanta

látka 1 = rozpouštědlo

látka 2 = rozpuštěný plyn

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

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

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

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

$$K_H = p_2^s$$

**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  $\text{CO}_2$  se rozpustí v litru vody za tlaku 100 kPa? Kolik je  $K_H$ ?

0.87 dm<sup>3</sup>, 158 MPa

- 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 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  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  $\infty$  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  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  v aromatických uhlovodících

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

●  $V_m^{(l,s)} \ll V_m^{(g)}$  (ne velké tlaky)

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

tlak nasycených par

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

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

⇒

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

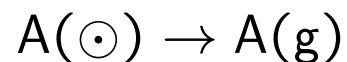
neboli

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

**Antoineova rovnice**

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

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  $K_H = Kp^{\text{st}}$ . Z van 't Hoffovy reakční izobary

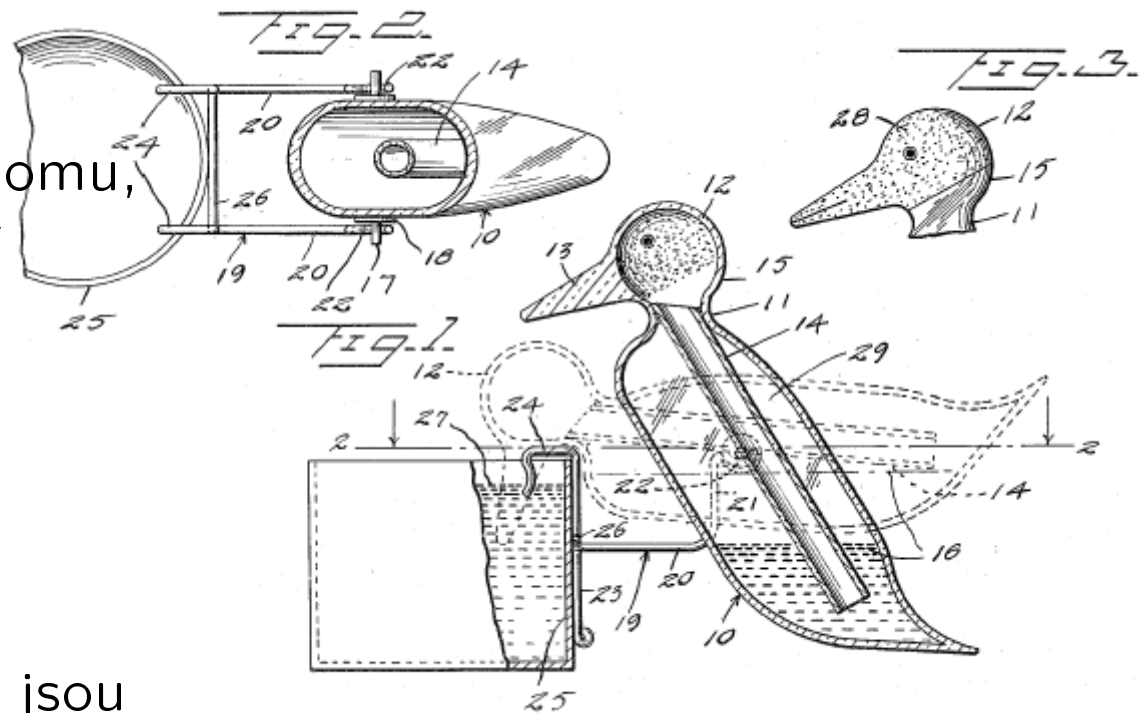
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$$

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

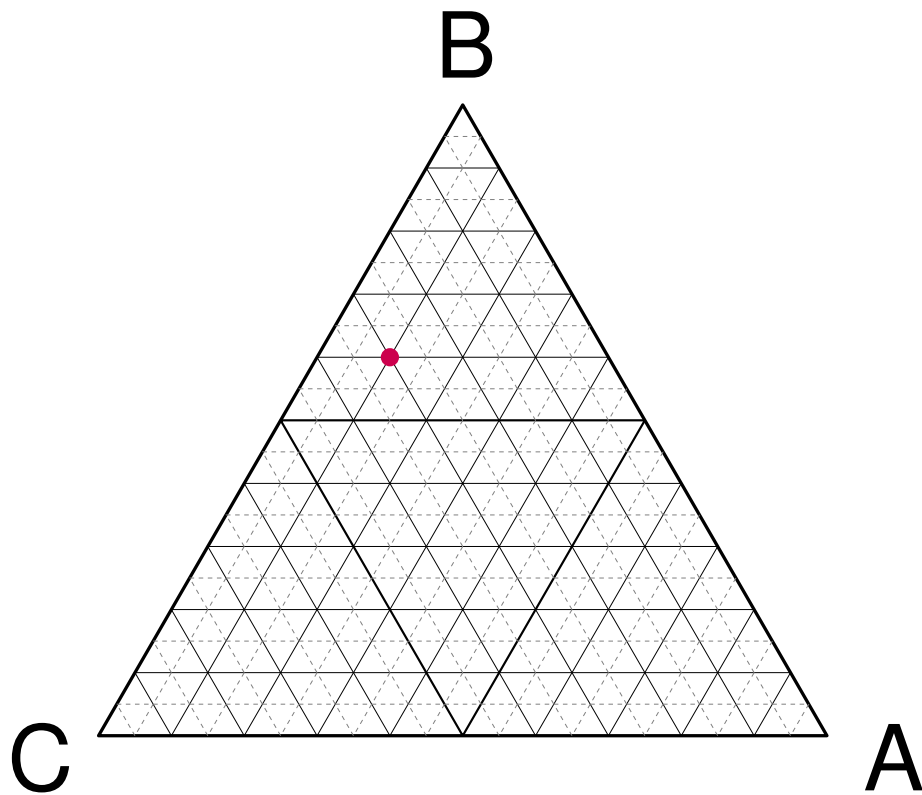
# Pták kejvák

**Příklad.** Hračka zvaná „pták kejvák“ či „ptáček napijáček“ 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

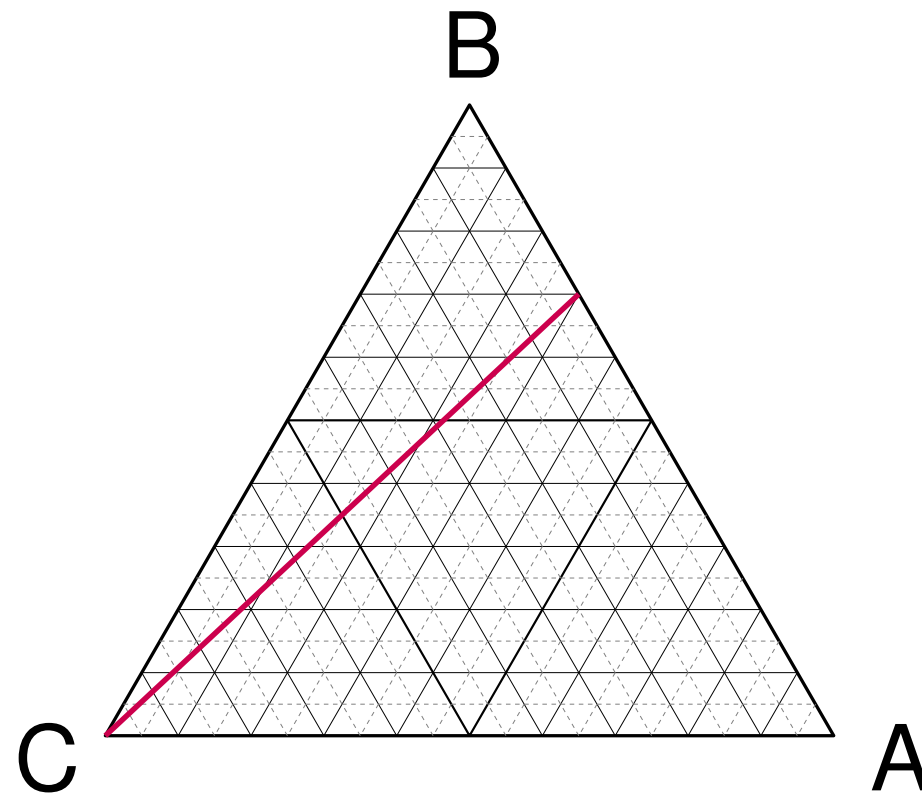
pro ether  $A = 13.9288$ ,  $B = 2443.943$ ,  $C = -45.09$  a pro vodu  $A = 16.3293$ ,  $B = 3841.2$ ,  $C = -45.15$ , hustota etheru je  $0.714 \text{ g cm}^{-3}$ .



% 66

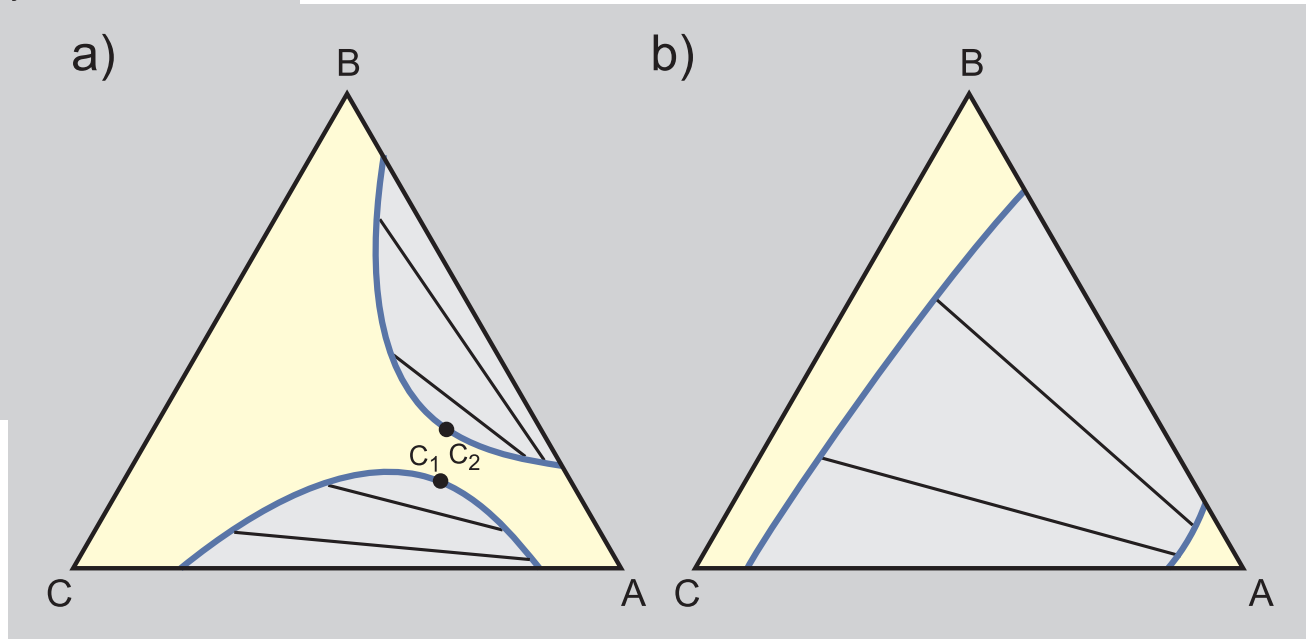
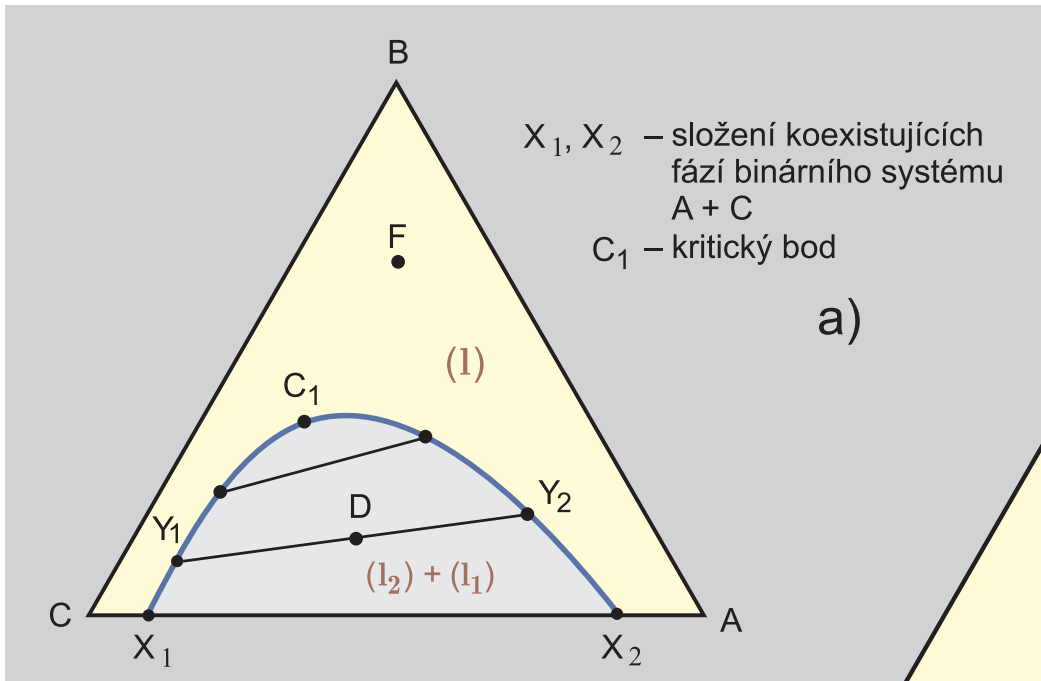







$$x_A = 0.1, x_B = 0.6, x_C = 0.3$$

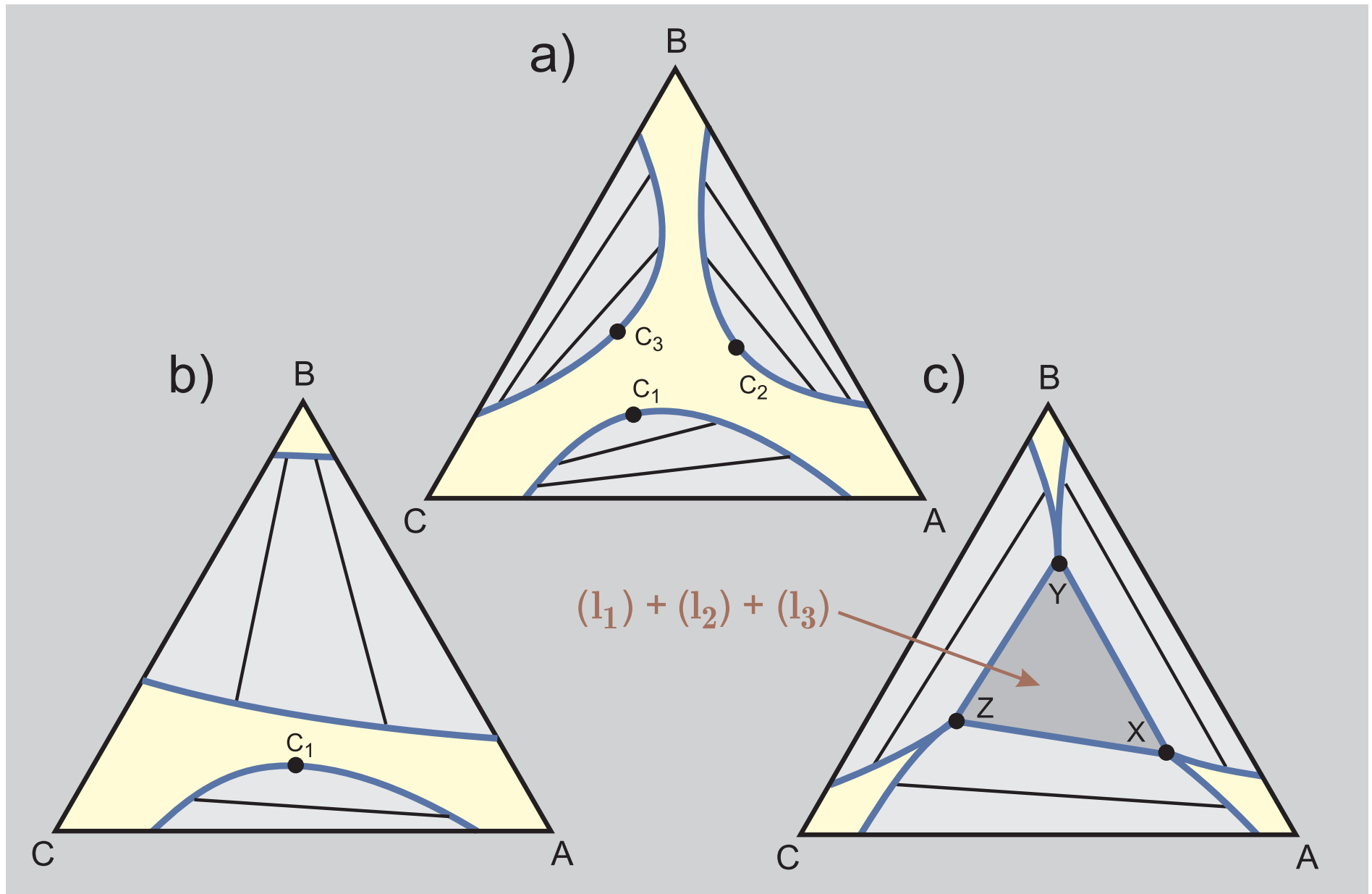


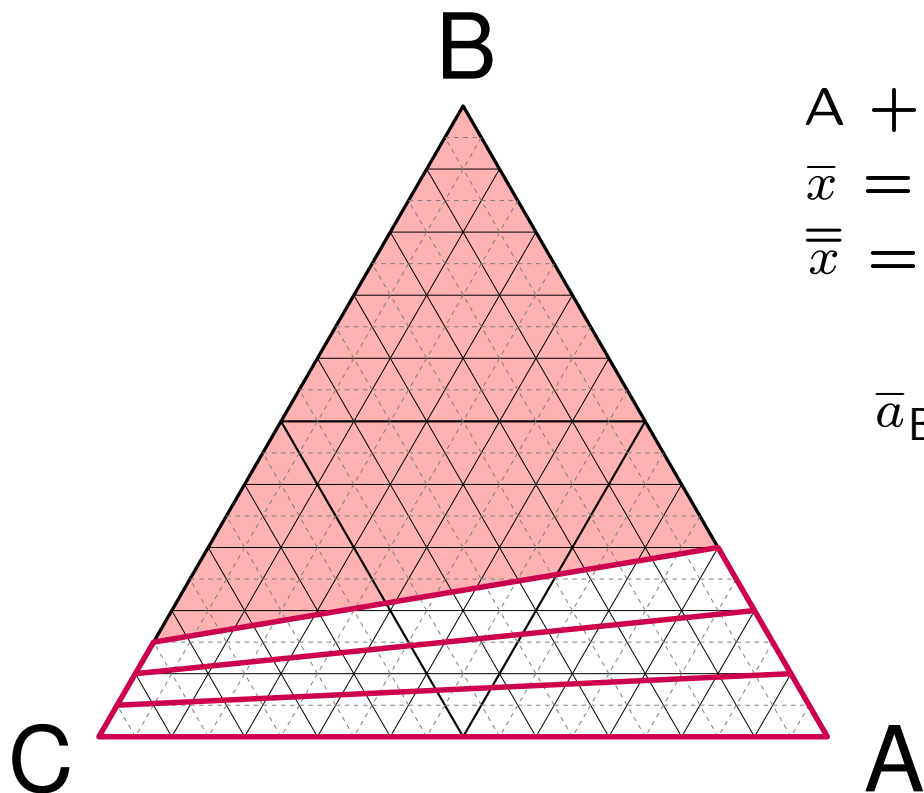
$$x_A : x_B = n_A : n_B = 3 : 7$$





-  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 trojím vytřepání vždy s 1 dl tetrachlormethanu?

## Dvě soli v roztoku

s.12  
m07

**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

