

Předpoklad: 1 kapalná fáze

Označení:

● molární zlomky v kapalně fázi: x_i

● molární zlomky v plynné fázi: y_i

Počet stupňů volnosti:

$$v = k - f + 2 = 2$$

⇒ stav směsi lze zadat 2 veličinami z $\{T, p, x_1, y_1\}$

místo x_1 lze použít $x_2 = 1 - x_1$, místo y_1 lze použít $y_2 = 1 - y_1$

● bod varu – „v kapalině se objevují se bubliny“

● rosný bod – „v páře se objevují kapky“

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{(l)}$$

Předpoklad: pára je ideální plyn

Pára:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^{\text{st}}} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p y_i}{p^{\text{st}}}$$

Kapalina:

$$\mu_i = \mu_i^\bullet + RT \ln x_i \gamma_i$$

Mezi oběma standardními stavy platí relace: $\mu_i^\bullet = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i^s}{p^{\text{st}}}$

Spojení tří předchozích relací pak dostáváme

$$p_i = p y_i = x_i \gamma_i p_i^s$$

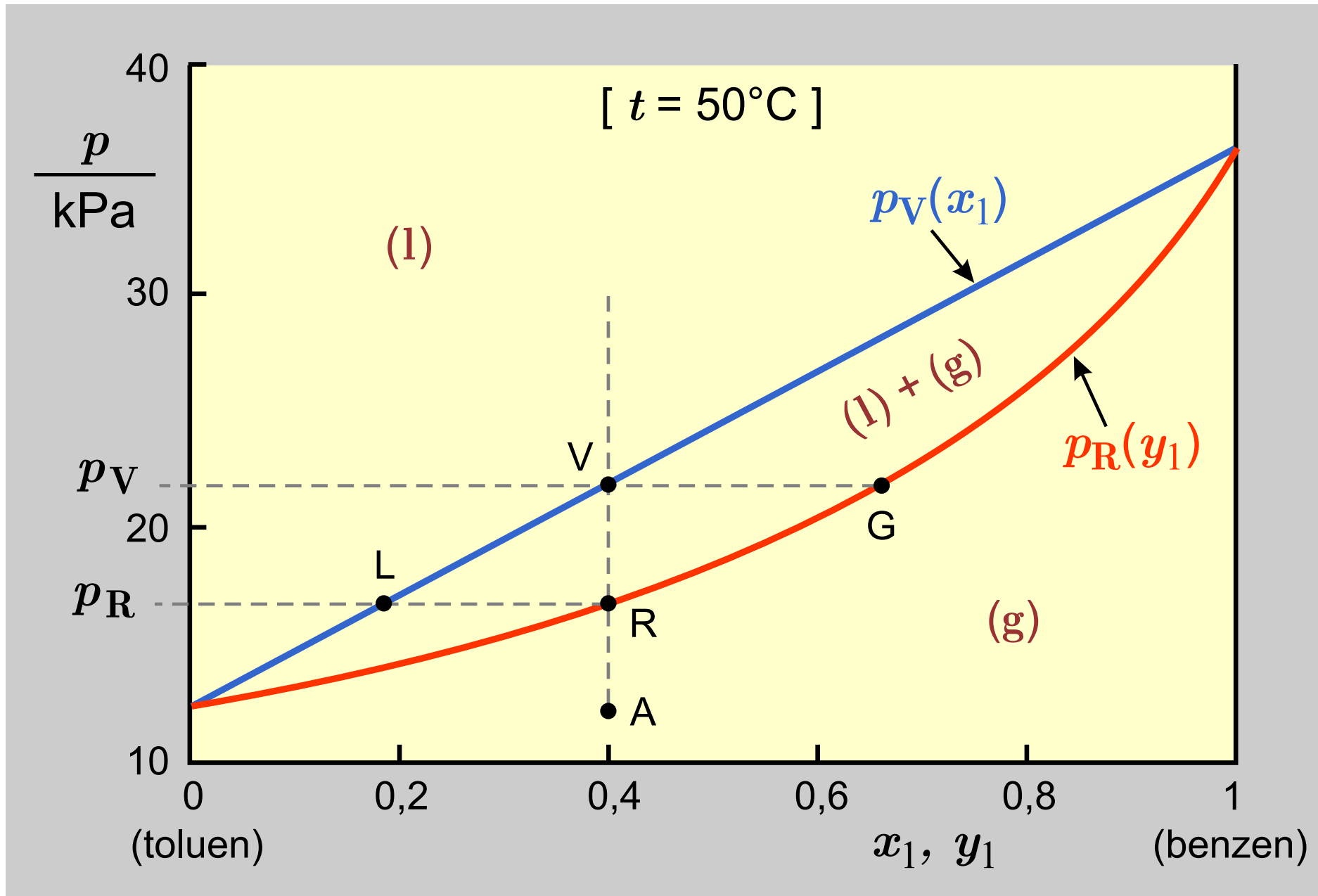
Pro ideální kapalnou směs je $\gamma_i = 1 \Rightarrow p_i = p y_i = x_i p_i^s$ (Raoultův zákon)

Raoultův zákon – přehled

zadáno	počítá se	z rovnice	jak
T, x_1	p	$p = x_1 p_1^s + x_2 p_2^s$	analyticky
	y_1	$y_1 = x_1 p_1^s / p$	analyticky
T, y_1	p	$p = (y_1 / p_1^s + y_2 / p_2^s)^{-1}$	analyticky
	x_1	$x_1 = p y_1 / p_1^s$	analyticky
T, p	x_1	$x_1 = (p - p_2^s) / (p_1^s - p_2^s)$	analyticky
	y_1	$y_1 = x_1 p_1^s / p$	analyticky
p, x_1	T	$p = x_1 p_1^s(T) + x_2 p_2^s(T)$	numericky
	y_1	$y_1 = x_1 p_1^s / p$	analyticky
p, y_1	T	$p = (y_1 / p_1^s(T) + y_2 / p_2^s(T))^{-1}$	numericky
	x_1	$x_1 = p y_1 / p_1^s$	analyticky
x_1, y_1	T	$y_1 / y_2 = p_1^s(T) x_1 / (p_2^s(T) x_2)$	numericky
	p	$p = x_1 p_1^s + x_2 p_2^s$	analyticky

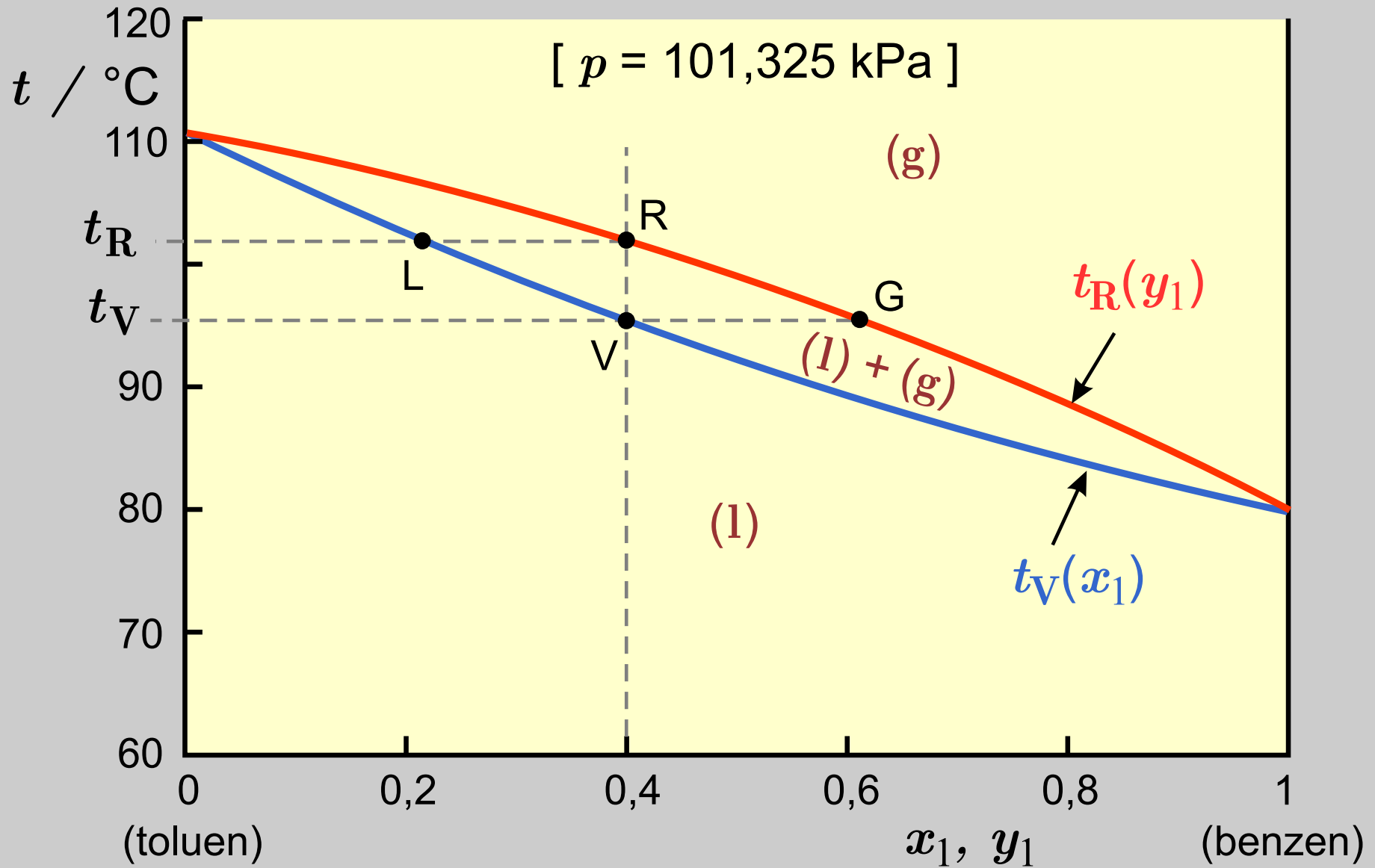
Nejjednodušší diagram tlak–složení při $[T]$

4
07



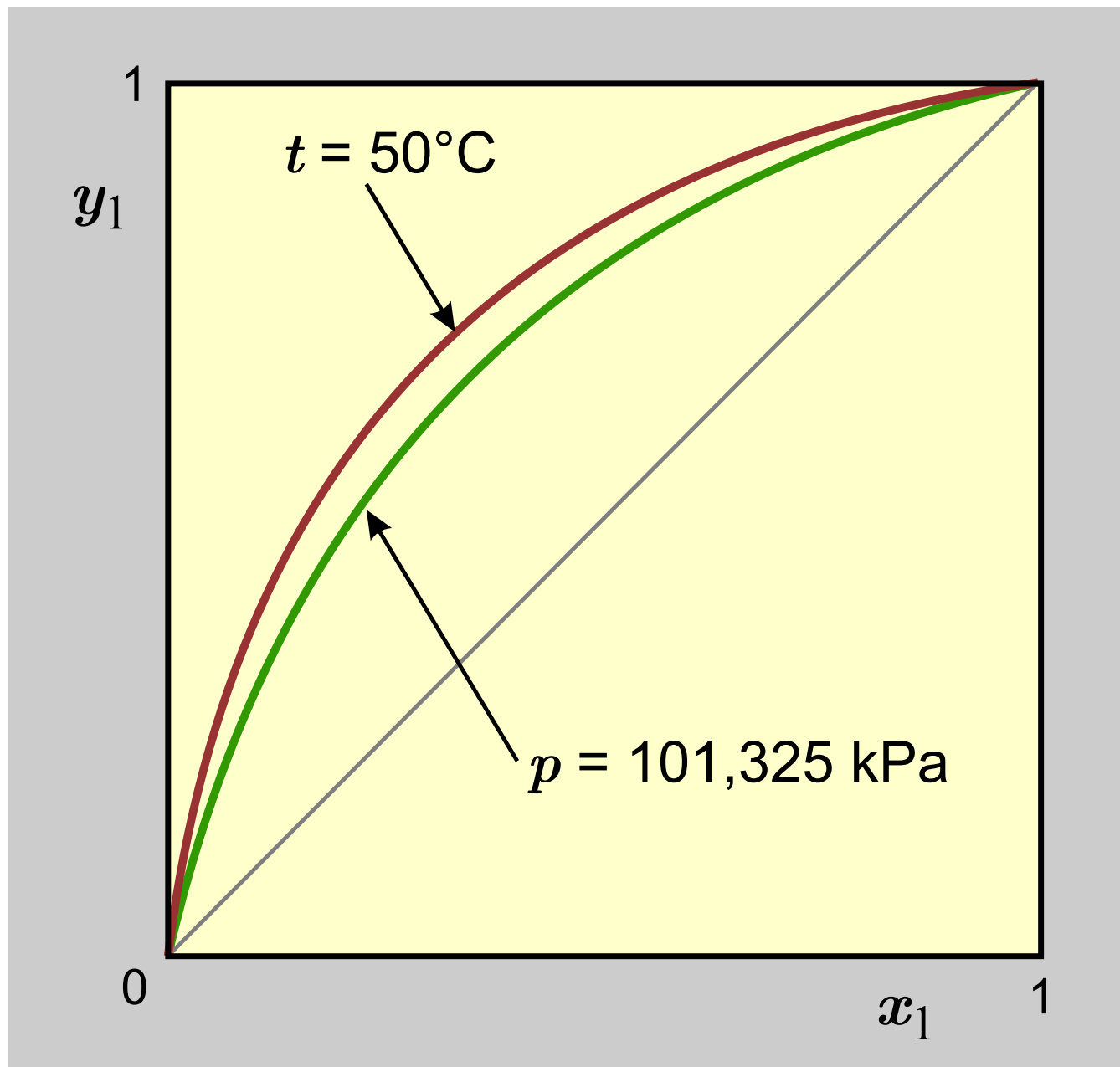
Nejjednodušší diagram teplota–složení při $[p]$

5
07



Nejjednodušší diagram y_1-x_1 při $[T]$ nebo $[p]$

6
07



$$py_i = \gamma_i x_i p_i^S$$

Kladné odchytky od Raoultova zákona: $\gamma_i > 1$

- molekuly mají radši molekuly stejné látky, s různými se spíš odpuzují
- azeotrop s minimem bodu varu (směs je těkavější než čisté látky)
- $\gamma_i \gg 1 \Rightarrow$ nemísitelnost

Záporné odchytky od Raoultova zákona: $\gamma_i < 1$

- molekuly mají radši molekuly druhé látky
- azeotrop s maximem bodu varu (směs je méně těkavá než čisté látky)

Azeotrop: $x_1 = y_1$

látka 1 = rozpouštědlo

látka 2 = rozpuštěný plyn

Henryho zákon

$$p_2 = K_H x_2$$

-
- čím větší K_H , tím menší rozpustnost
 - s teplotou se K_H většinou zvyšuje (výjimky: malé molekuly v H_2O , N_2 v aromatických uhlovodících)
 - 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)

Mísitelnost:

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

Diagramy:

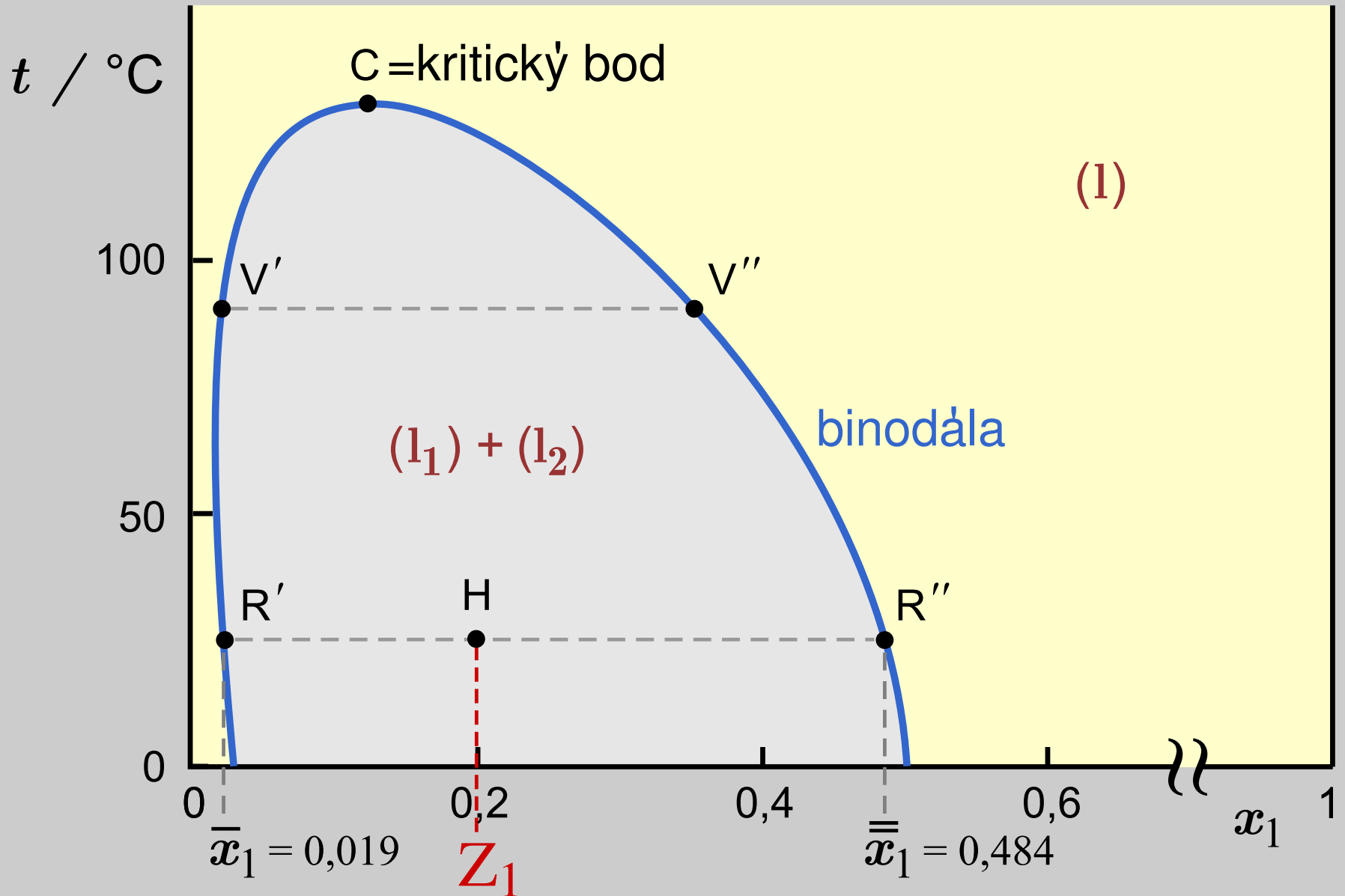
- malá závislost na tlaku $\Rightarrow T$ - x diagramy
- binodála
- kritický bod: horní a dolní kritická rozpouštěcí teplota

Pákové pravidlo:

- globální složení: Z_i

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

Příklad: Koexistující kapalně fáze v systému 1-butanol(1)–voda(2) mají složení $\bar{x}_1 = 0.019$ a $\bar{\bar{x}}_1 = 0.484$. Co se stane, jestliže smíchám 2 mol butanolu a 8 mol vody? [2 fáze: $\bar{n} = 6.1$ mol, $\bar{\bar{n}} = 3.9$ mol]



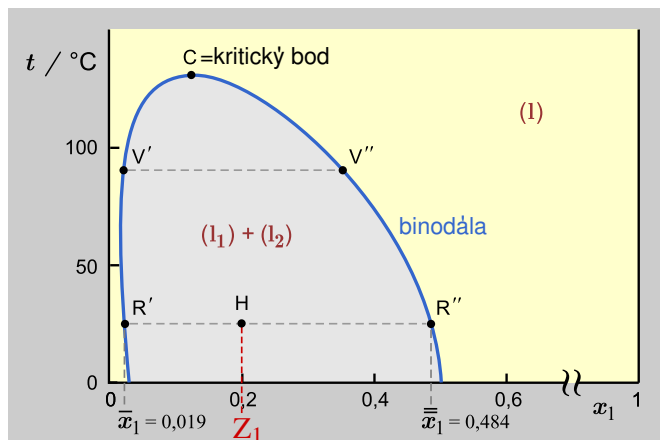
Rovnováha kapalina–kapalina (LLE)

11
07

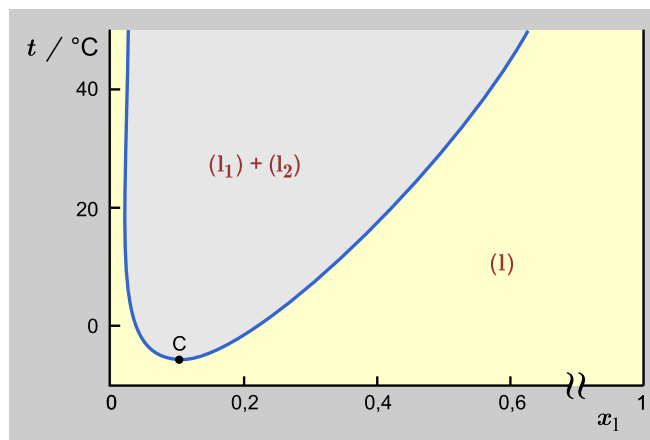
- horní kritická rozpouštěcí teplota (UCST) – častá, protože teplota podporuje míšení (voda + vyšší alkoholy)
- dolní kritická rozpouštěcí teplota (LCST) – méně častá (dipropylamin + voda)

Obskurní případy:

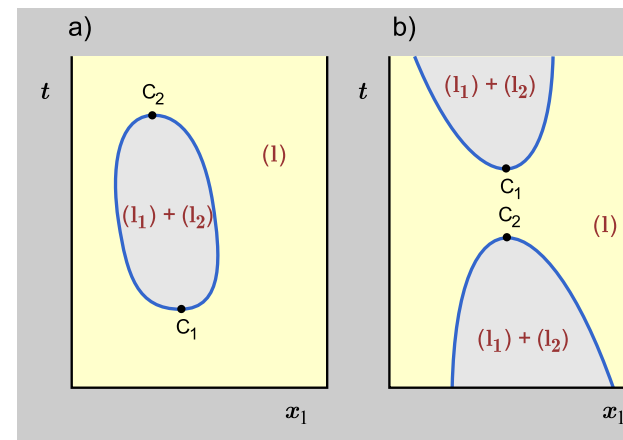
- uzavřená křivka (voda + nikotin, voda + tetrahydrofuran)
- dvě křivky



1-butanol + voda



dipropylamin + voda

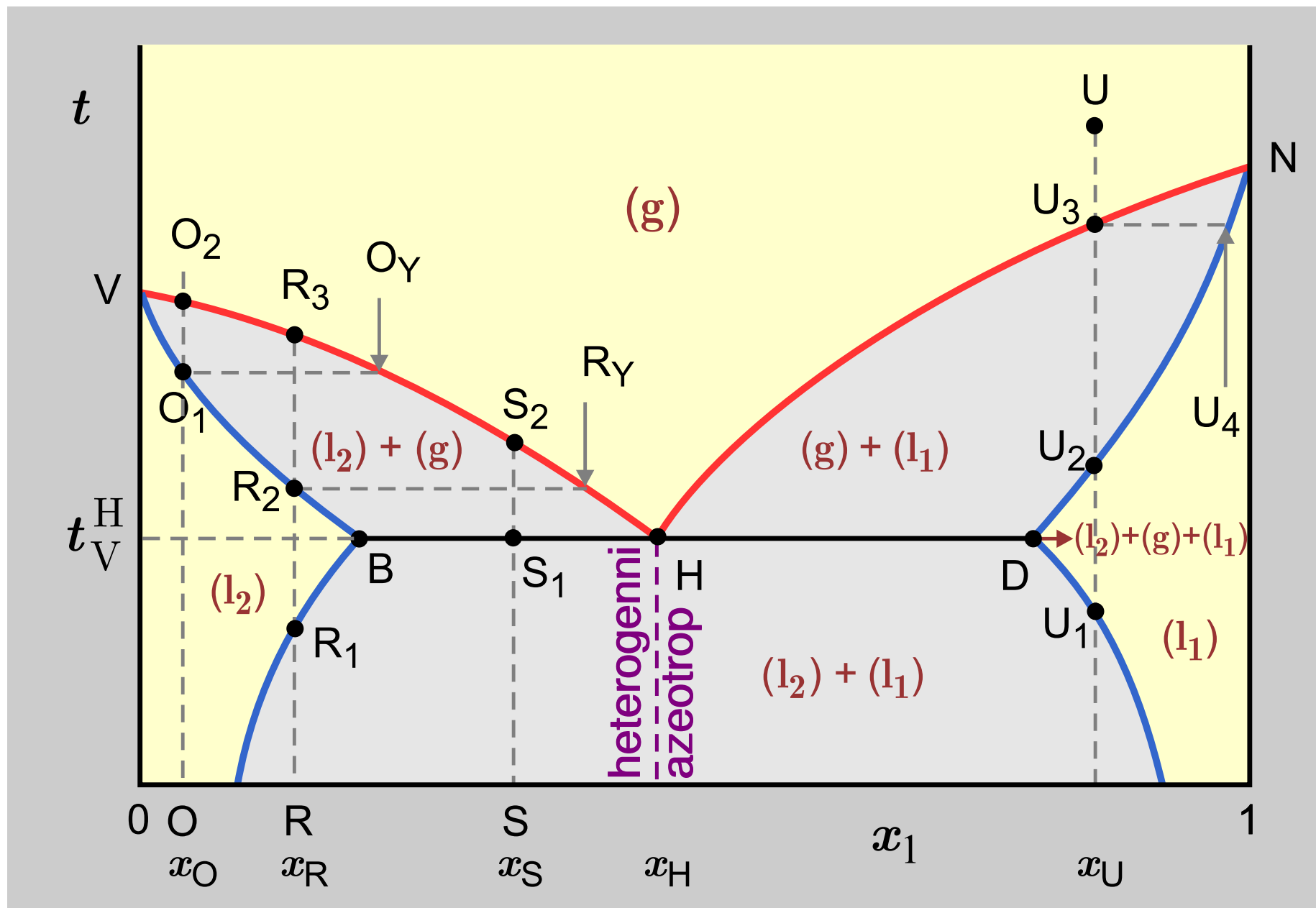


nikotin + voda S + aro

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

Rovnováha kapalina–kapalina–pára (VLLE)

12
07



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: $p_2 = \bar{\bar{x}}_2 p_2^s \approx p_2^s$

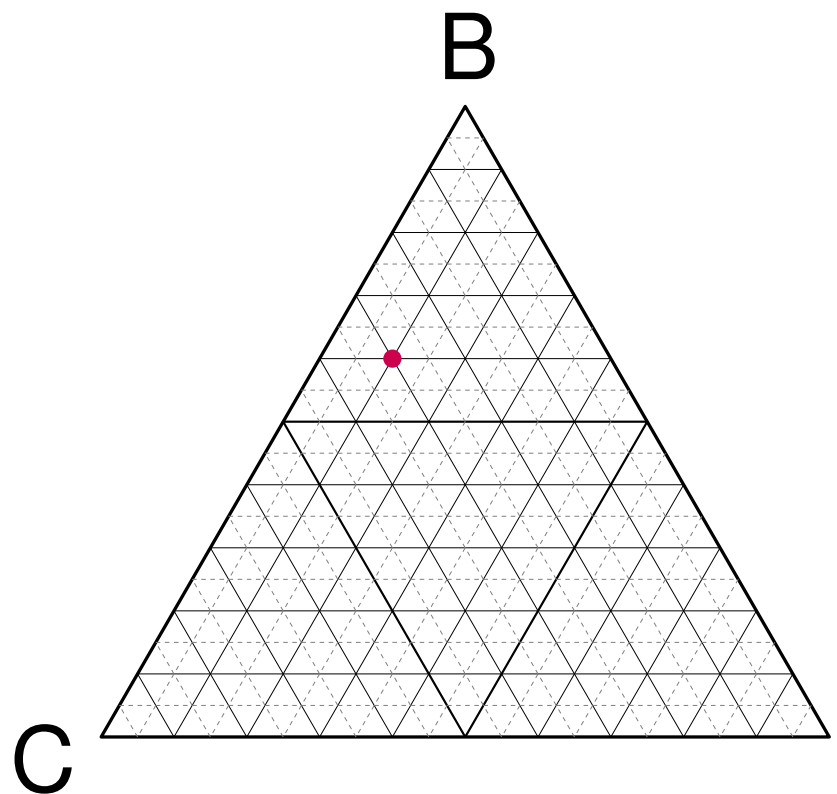
⇒

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

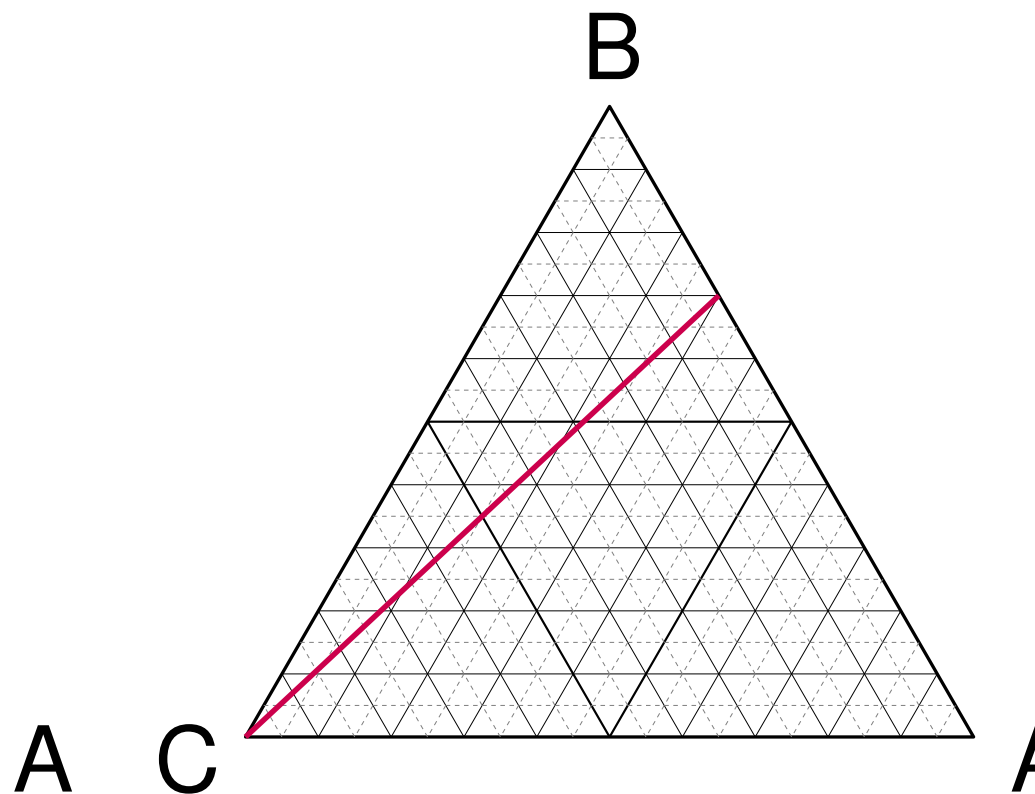
Je-li (2)=voda, pak obv. $y_1 = p_1/p \ll 1$, ale protože $M_1 \gg M_2$, je výtěžek $m_1/m_2 = y_1 M_1/M_2$ přijatelný.

Rozlišujte:

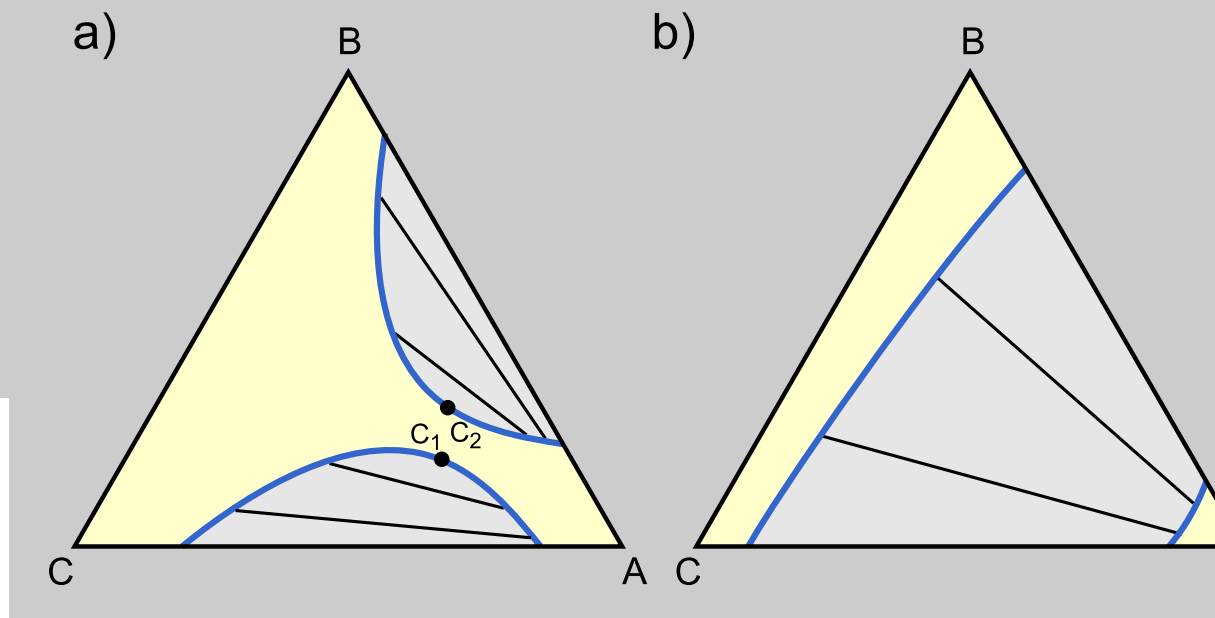
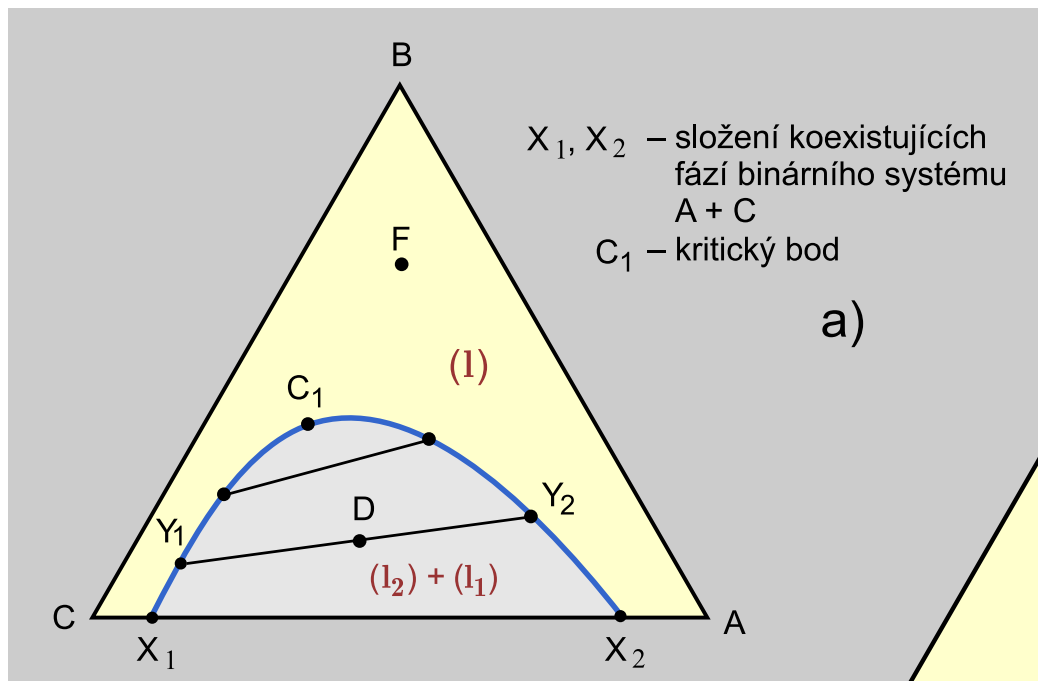
- ideální směs (benzen+toluen): $p = x_1 p_1^s + x_2 p_2^s$
- nemísitelné kapaliny (voda+benzen): $p = p_1^s + p_2^s$



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



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

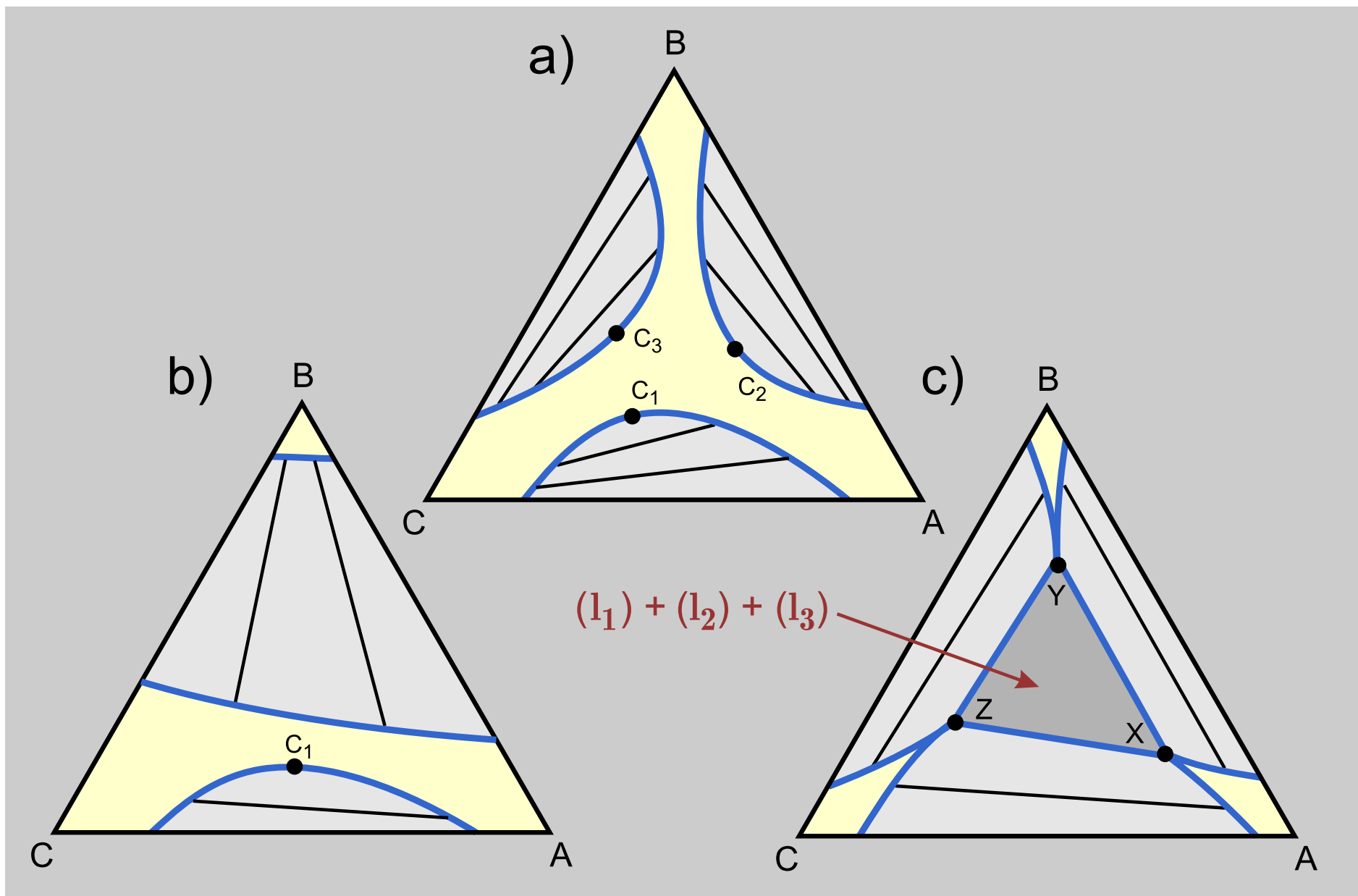


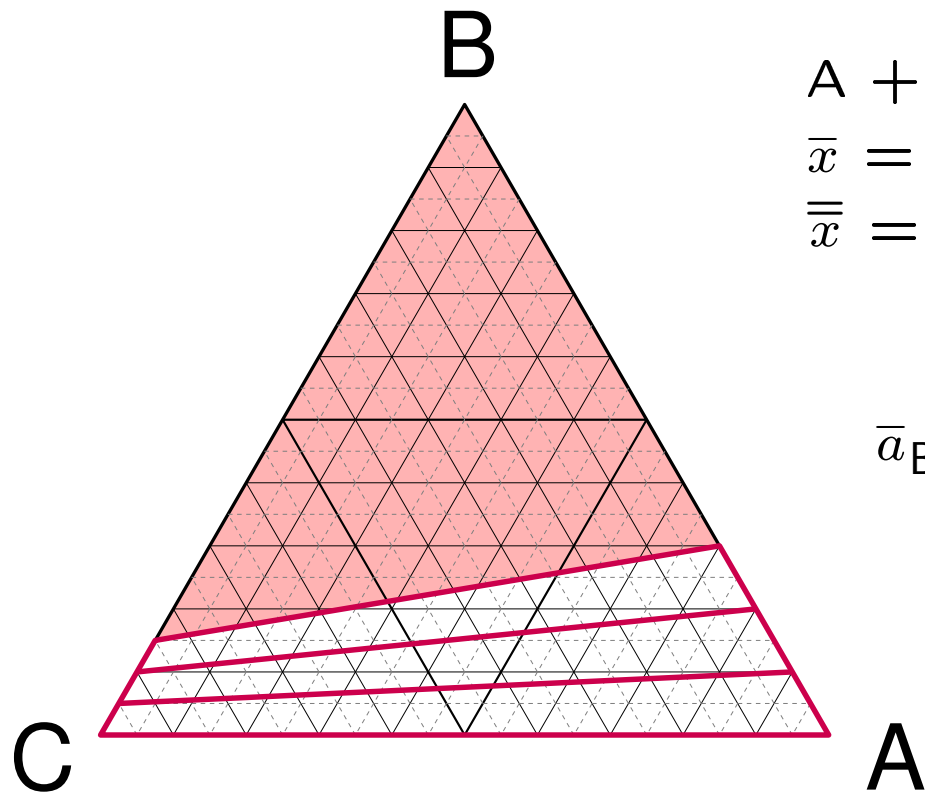
● binodála —————

● 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: $\bar{\bar{a}}_B = \bar{\bar{x}}_B \bar{\bar{\gamma}}_B$

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

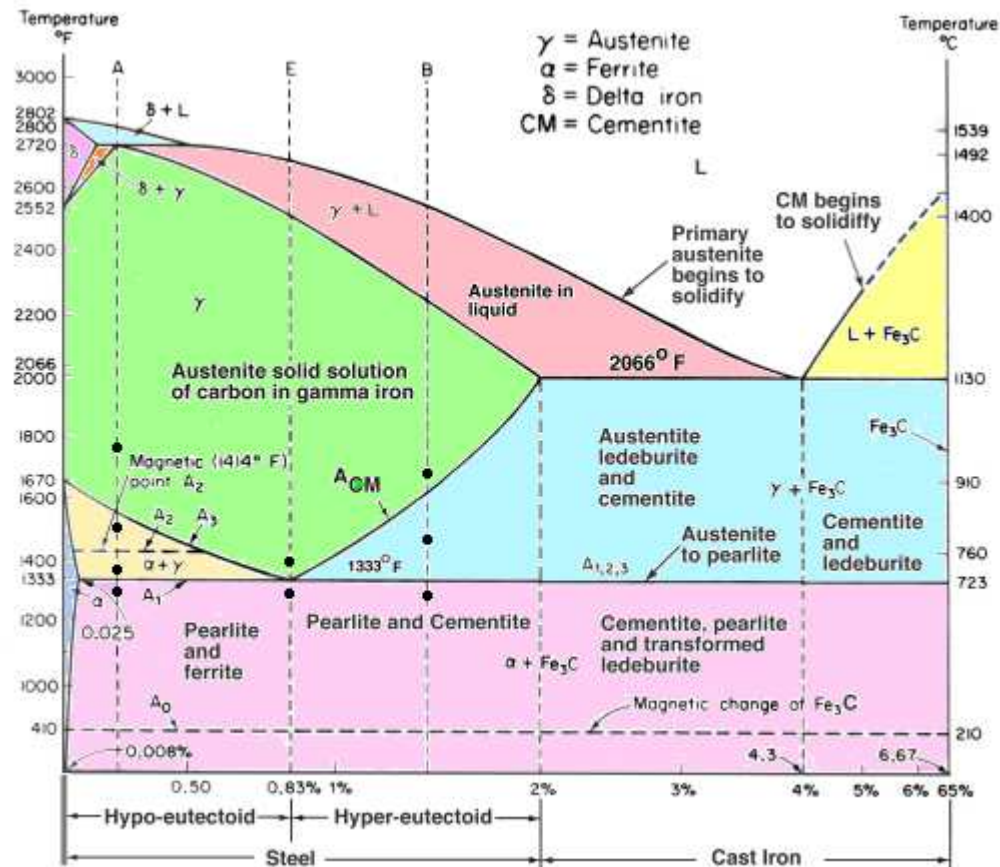
případně $\frac{\bar{\bar{c}}_B}{\bar{c}_B} = K_{N_c}$

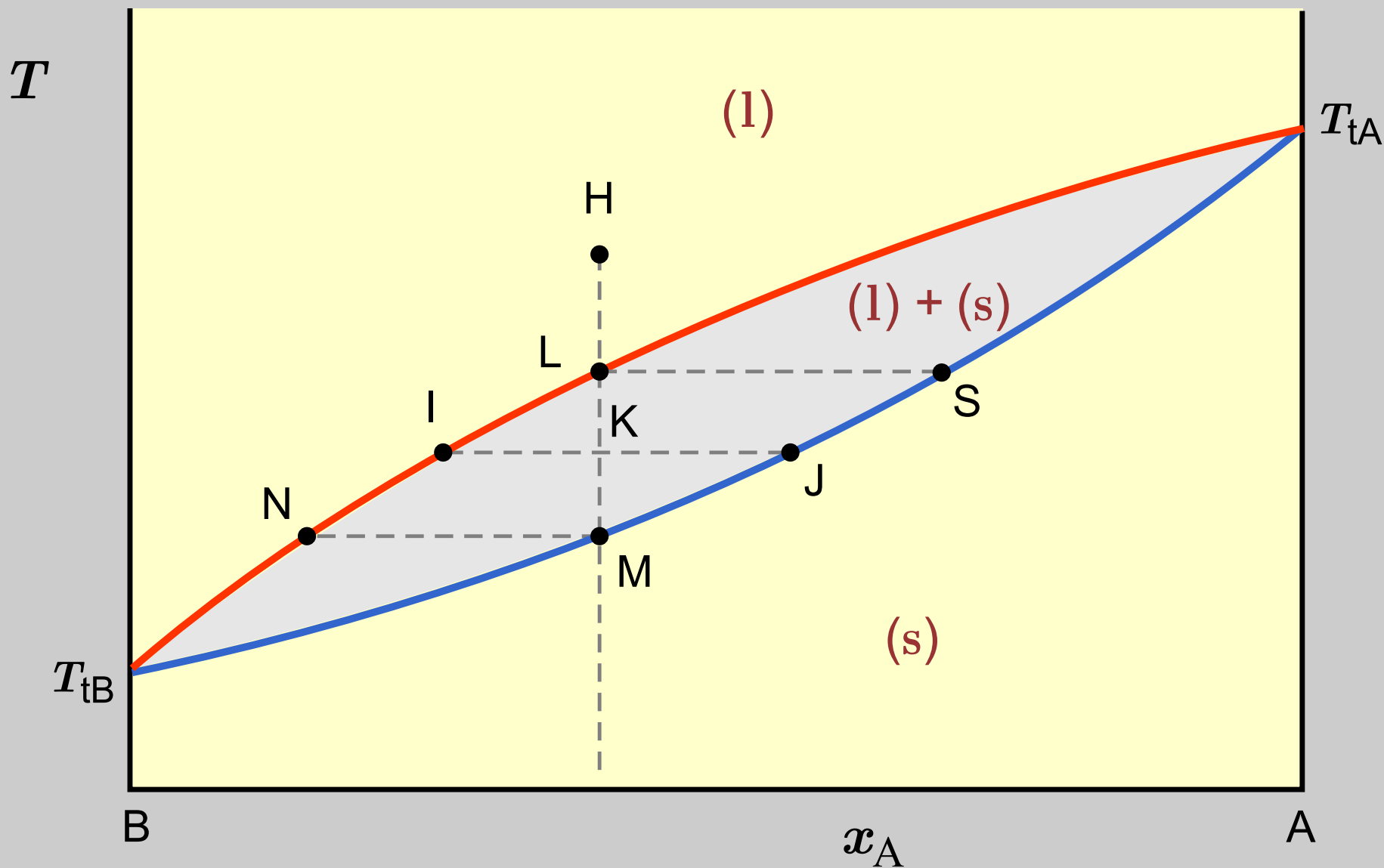
Rovnováha kapalina–tuhá fáze

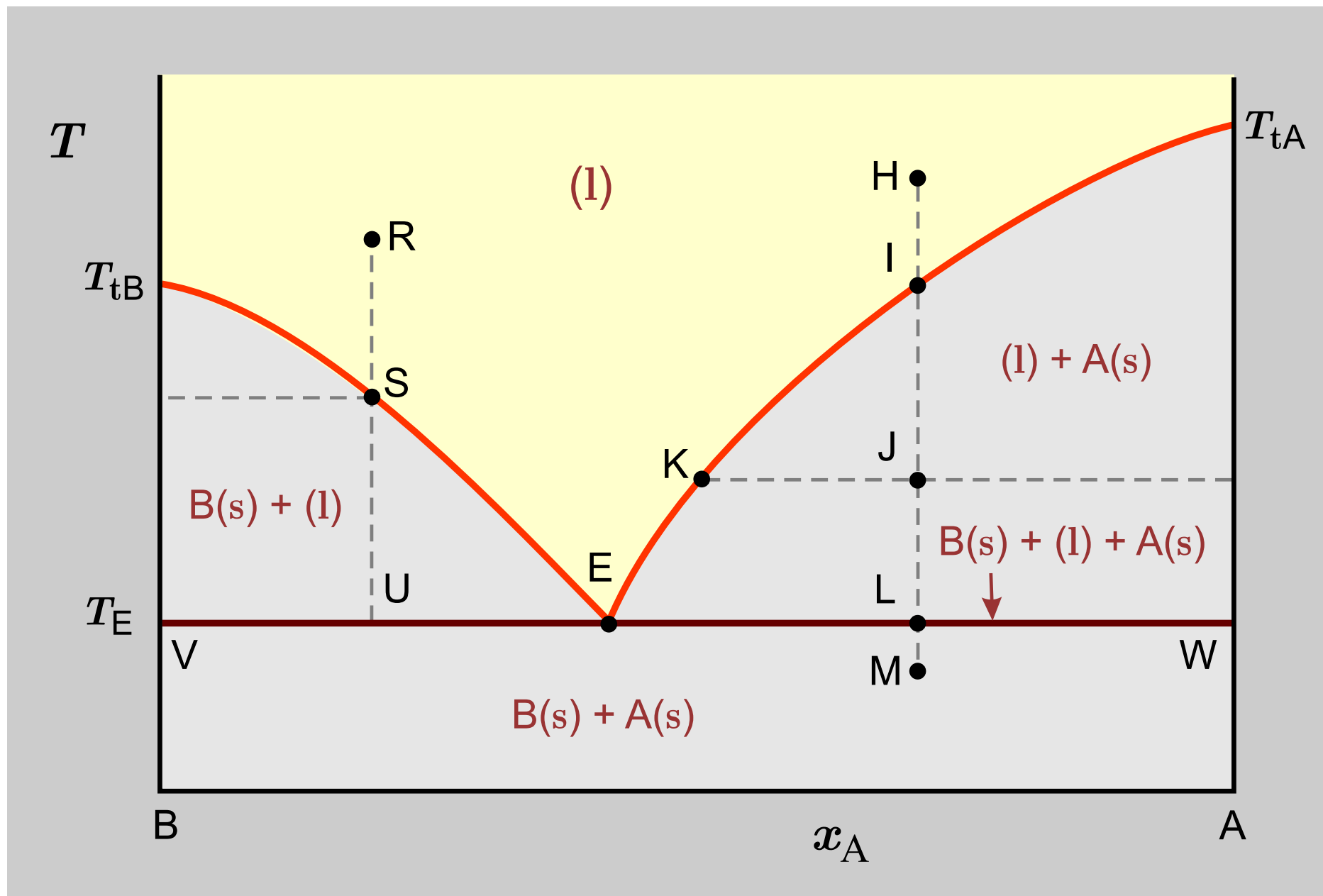
18
07

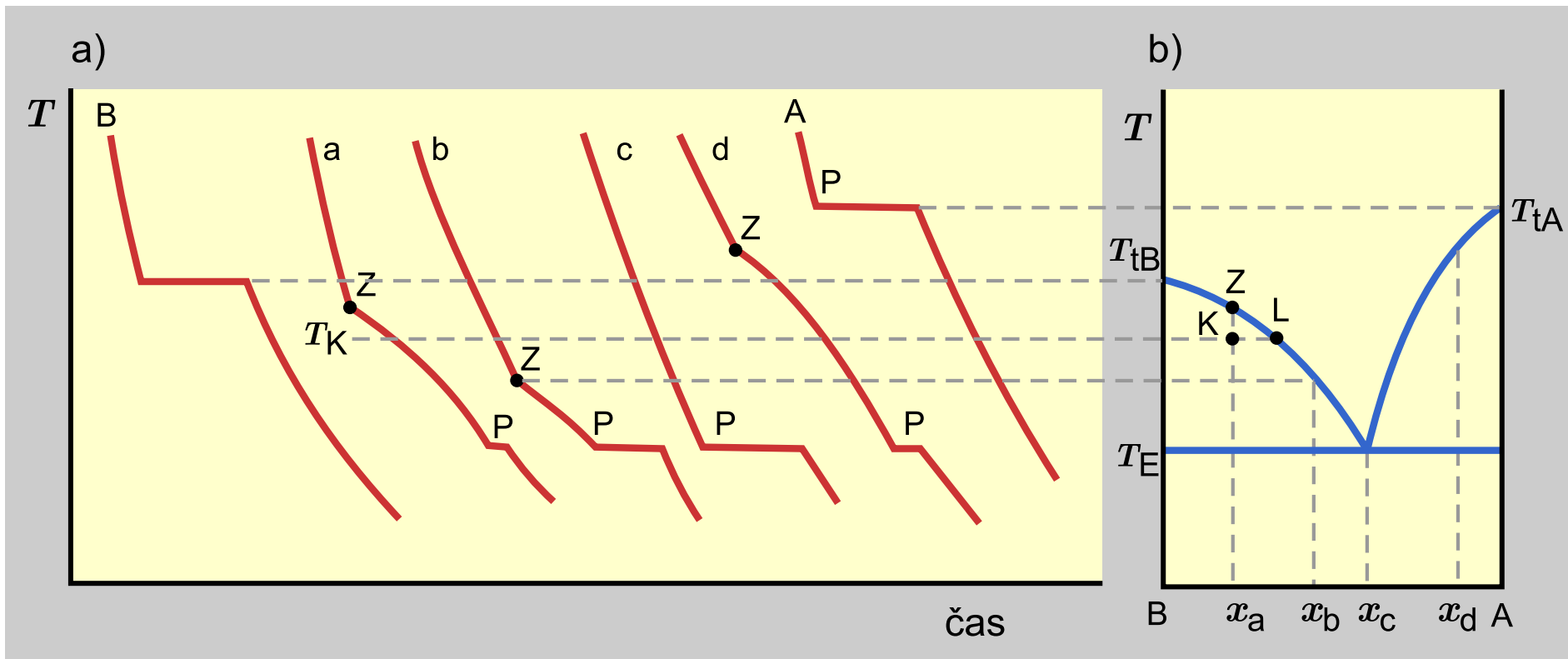
Složité – polymorfismus, sloučeniny, tuhé roztoky ...

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









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