

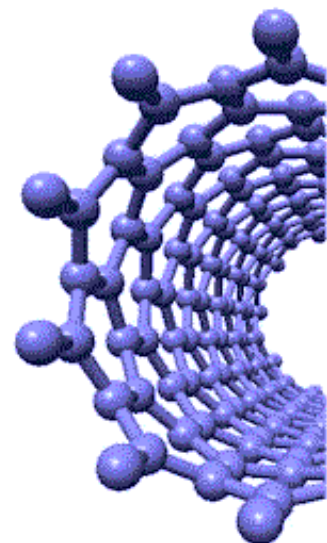


TECHNICKÁ
UNIVERZITA
V LIBERCI

Inovace a rozvoj studia nanomateriálů na TUL

nano.tul.cz

Tyto materiály byly vytvořeny v rámci projektu
ESF OP VK: Inovace a rozvoj studia nanomateriálů
na Technické univerzitě v Liberci



Fázové rovnováhy ve směsích

Intenzivní kritérium rovnováhy je určeno rovností chemického potenciálu nebo ekvivalentně fugacity složky v obou koexistujících fázích (1 a 2), $\mu_1^1 = \mu_1^2 \Leftrightarrow f_1^1 = f_1^2$. Kritérium rovnováhy platí analogicky i pro více koexistujících fází.

Rovnováha l-g: Raoultův zákon

Chová-li se u rovnovážného systému kapalina - pára parní fáze jako ideální plyn, platí

$$p y_i = \gamma_i p_i^{\circ} x_i$$

kde y_i je molární zlomek složky v parní fázi a x_i molární zlomek složky v kapalně fázi Takto zapsaná podmínka pro rovnováhu mezi kapalnou a parní fází se nazývá **Raoultův zákon**. K vyřešení rovnováhy kapalina - pára je v tomto případě zapotřebí znalost tenzí všech v systému přítomných složek a aktivitních koeficientů složek v kapalně směsi. K odhadu aktivitních koeficientů je třeba mít k dispozici např. parametry Redlichovy-Kisterovy rovnice, Wilsonovy rovnice, nejčastěji se k odhadu používá příspěvková metoda UNIFAC. Naopak experimentální určení aktivitních koeficientů je nejčastěji založeno na sledování fázové rovnováhy. Grafické znázornění binárních směsí s rovnováhou využívá izotermických diagramů (závislost rovnovážných tlaků na složení) nebo izobarických diagramů (závislost rovnovážných teplot na složení).

Rovnováha l-l: Extrakce, Nernstův rozdělovací zákon, rozdělovací koeficient voda - oktanol

Extrakci rozumíme převedení části rozpuštěné látky z rozpouštědla 1 do rozpouštědla 2. Příslušná rozpouštědla jsou vzájemně nemísitelná nebo omezeně mísitelná. Jsou-li obě fáze v rovnováze, vyjadřuje rozdělení oddělované složky mezi obě rozpouštědla rozdělovací koeficient (= rovnovážná konstanta pro děj přechodu složky mezi rozpouštědly 1 a 2)

$$K_c = \frac{a_2}{a_1} \approx \frac{c_2}{c_1}$$

kde a_2 , a_1 a c_2 , c_1 jsou aktivity, popř. koncentrace složky v rozpouštědlech 2 a 1. Tento vztah je známý jako **Nernstův rozdělovací zákon**. Označíme-li n_0 původní látkové množství extrahované látky, které je obsaženo v objemu V rozpouštědla 1 a n_p látkové množství, které během extrakce přejde do rozpouštědla 2, jehož objem je L , platí

$$n_p = n_0 \frac{K_c L}{V + K_c L}$$

Provádí-li se extrakce k -krát stejným množstvím L čistého rozpouštědla 2, platí pro zbytkové množství n_z

$$n_z = n_0 - n_p = n_0 \left(\frac{V}{V + K_c L} \right)^k$$

Zvláštním případem extrakce je rozdělení (především organických) látek v systému oktanol – voda. Tato rozpouštědla jsou navzájem omezeně mísitelná. Rozdělovací koeficient K_{ow} pro danou látku slouží jako model pro její distribuci v životním prostředí, především pro výpočet bioakumulačního faktoru nebo pro vstřebávání farmaceutik (oktanol zastupuje tukové tkáně organismů). Pro grafické znázornění ternárních směsí s rovnováhou se využívá trojúhelníkových diagramů.

Zdroje dat: Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.C.: Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals, Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, 1992.

Odhadové metody: Pro odhad distribučního koeficientu oktanol – voda je možné použít Meylanovu-Howardovu příspěvkovou metodu: Meylan W.M., Howard P.H.: J. Pharm. Sci., 84, 83 (1995).

Rovnováhy ve vodných roztocích: rozpustnost plynů, kapalin a tuhých látek, vysolovací efekt

Plynné látky – Henryho zákon

Chemický potenciál složky ve (vodném) roztoku a v koexistující plynné fázi musí být shodný, $\mu_i^{aq} = \mu_i^g$

$$\mu_i^g = \mu_i^{ig} + RT \ln(f_i / p^{\circ})$$

$$\mu_i^{aq} = \mu_i^{\circ} + RT \ln(x_i \gamma_i^{[x]})$$

kde μ_i° a μ_i^{ig} jsou standardní chemické potenciály ve vodném roztoku a ve stavu ideálního plynu, f_i je fugacita rozpuštěné složky (je rovna fugacitě v plynném stavu) a x_i její molární zlomek v roztoku. Spojením vztahů získáme

$$\mu_i^\circ - \mu_i^{\text{ig}} = \Delta G_{\text{hyd}} = RT \ln(f_i / (p^\circ x_i \gamma_i^{[\text{x}]}) = RT \ln(k_H / p^\circ)$$

Protože přechod ze stavu ideálního plynu do vodného roztoku se nazývá hydratace, příslušný rozdíl standardních chemických potenciálů se označuje jako hydratační Gibbsova energie, ΔG_{hyd} . Henryho konstantu k_H lze tedy zřejmě definovat vztahem

$$k_H = f_i / x_i \gamma_i^{[\text{x}]} \quad \text{nebo limitně} \quad k_H = \lim_{x_i \rightarrow 0} (f_i / x_i)$$

Data o rozpustnosti látek jsou k dispozici buď ve formě rozpustností, např. v jednotkách g složky/kg rozpouštědla, nebo jako Henryho konstanty, nebo je lze vypočítat z výše uvedeného vztahu a z dat o μ_i° a μ_i^{ig} . Protože fugacita plynné složky je v případě jejího ideálního chování rovna parciálnímu tlaku, $f_i = p y_i$, platí pro rozpustnost plynu

$$x_i = y_i p / (k_H \gamma_i^{[\text{x}]})$$

Kapaliny a tuhé látky

Fugacita rozpuštěné složky je $f_i = x_i \gamma_i f_i^\circ$ a je rovna fugacitě čisté kapalné nebo tuhé fáze v rovnováze, $f_i = f_i^\circ$. Porovnáním vztahů vyplývá

$$x_i = 1 / \gamma_i \quad k_H = f_i^\circ \gamma_i / \gamma_i^{[\text{x}]}$$

Fugacita čisté kapalné nebo tuhé fáze je rovna příslušnému tlaku nasycených par a pokud se jedná o nízké rozpustnosti, (symetrický) aktivitní koeficient je uvažován při nekonečném zředění, $\gamma_i \cong \gamma_i^\circ$, asymetrický koeficient $\gamma_i^{[\text{x}]} \cong 1$ a tyto vztahy přecházejí na

$$x_i = 1 / \gamma_i^\circ = p_i^\circ / k_H \quad k_H = p_i^\circ \gamma_i^\circ = p_i^\circ / x_i$$

Pokud je rozpuštěná tuhá látka elektrolytem a ve vodném roztoku disociuje, rozpuštění odpovídá reakci $AB(s) = A^+(aq) + B^-(aq)$ a při výpočtu se postupuje ekvivalentně jako u disociační rovnováhy (příklad 2 v přednášce o chemických rovnováhách). Pro výpočet je nutné odhadnout aktivitní koeficienty iontů v roztoku a znát standardní chemické potenciály iontů i tuhé látky nebo rovnovážnou konstantu rozpuštění (**součin rozpustnosti**).

Přítomnost elektrolytu v roztoku mění, zpravidla snižuje, rozpustnost různých látek (**vysolovací efekt**). Příslušný vliv se projeví v hodnotě aktivitního koeficientu rozpuštěné látky. Pokud je tato látka také elektrolytem, odhad je možný z Debyovy-Hückelovy rovnice (změní se iontová síla roztoku). Pokud jde o neelektrolyt, je tento vliv popisován např. empirickou Sečenovovou rovnicí

$$k_H = k_H^\circ + k_S I$$

kde I je iontová síla roztoku a k_S Sečenovův (vysolovací) koeficient.

Zdroje dat: Henryho konstanty – Webbook, pro rozpustnosti především anorganických látek běžné fyzikální a chemické příručky, standardní chemické potenciály minerálů a vodných iontů – doprovodná databáze programu SUPCRT92 (na webu: zonvark.wustl.edu/geopig/, k dispozici na KCH).

Odhadové metody: Příspěvková metoda pro standardní chemické potenciály a Henryho konstanty roztoků organických látek: Šedlbauer J., Bergin G., Majer V.: AICHE J., 48, 2936, 2002.

Přepočítání mezi různými standardními stavy pro chemický potenciál: Vzhledem k limitním přepočtovým vztahům mezi m_i a c_i

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} m_i = x_i / M_1 \quad \lim_{x_i \rightarrow 0} c_i = x_i \rho_1 / M_1$$

kde M_1 je molární hmotnost vody v $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ a ρ_1 hustota vody v $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ platí

$$\mu_i^{[\text{x}]} = \mu_i^{[\text{m}]} - RT \ln(M_1) = \mu_i^{[\text{c}]} - RT \ln(M_1 / \rho_1)$$

Úkol 7: Zjistěte kolik atmosférického (kyslíku; dusíku; oxidu siřičitého; argonu; oxidu uhličitého; oxidu dusného; vodíku; metanu) se rozpustí (v gramech) v 1 litru vody za běžných podmínek.