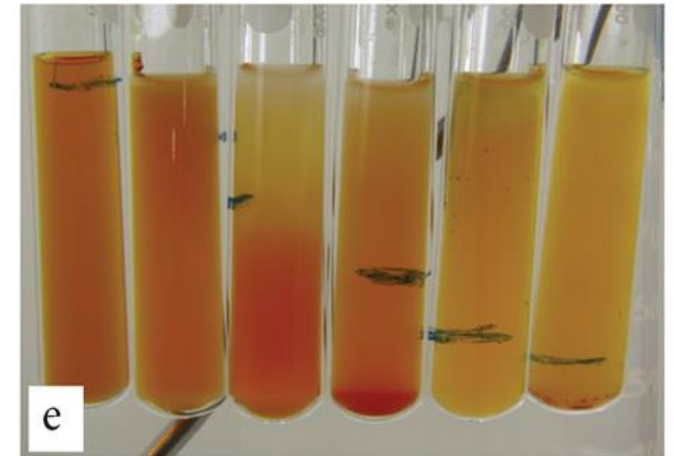
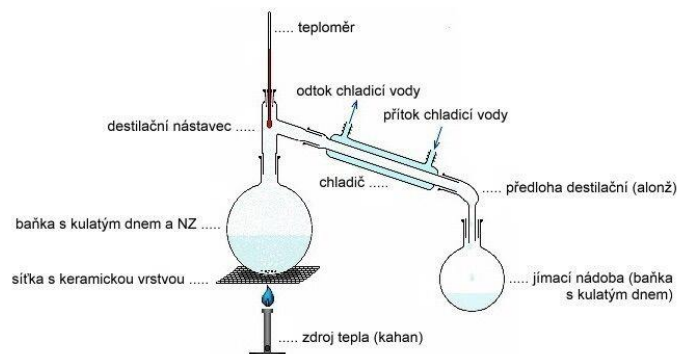


FÁZOVÉ ROVNOVÁHY VE DVOUSLOŽKOVÝCH KAPALNÝCH SYSTÉMECH

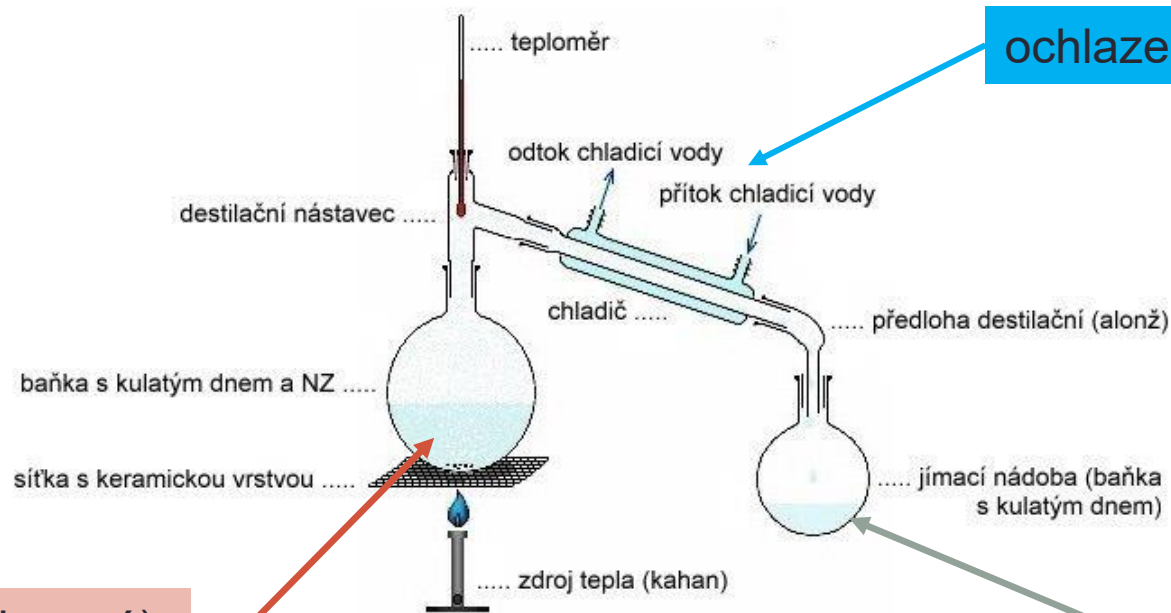
Destilační aparatura



Rovnováha kapalina – pára (pro dvě složky)

- Praktický význam při dělení kapalných směsí (i o mnoha složkách) na základě **rozdílné tenze páry (neboli teplot varu)** - destilace

Destilační aparatura



ochlazení a kondenzace parní fáze

Rozdělovaná (destilovaná)
kapalná směs – vaří se

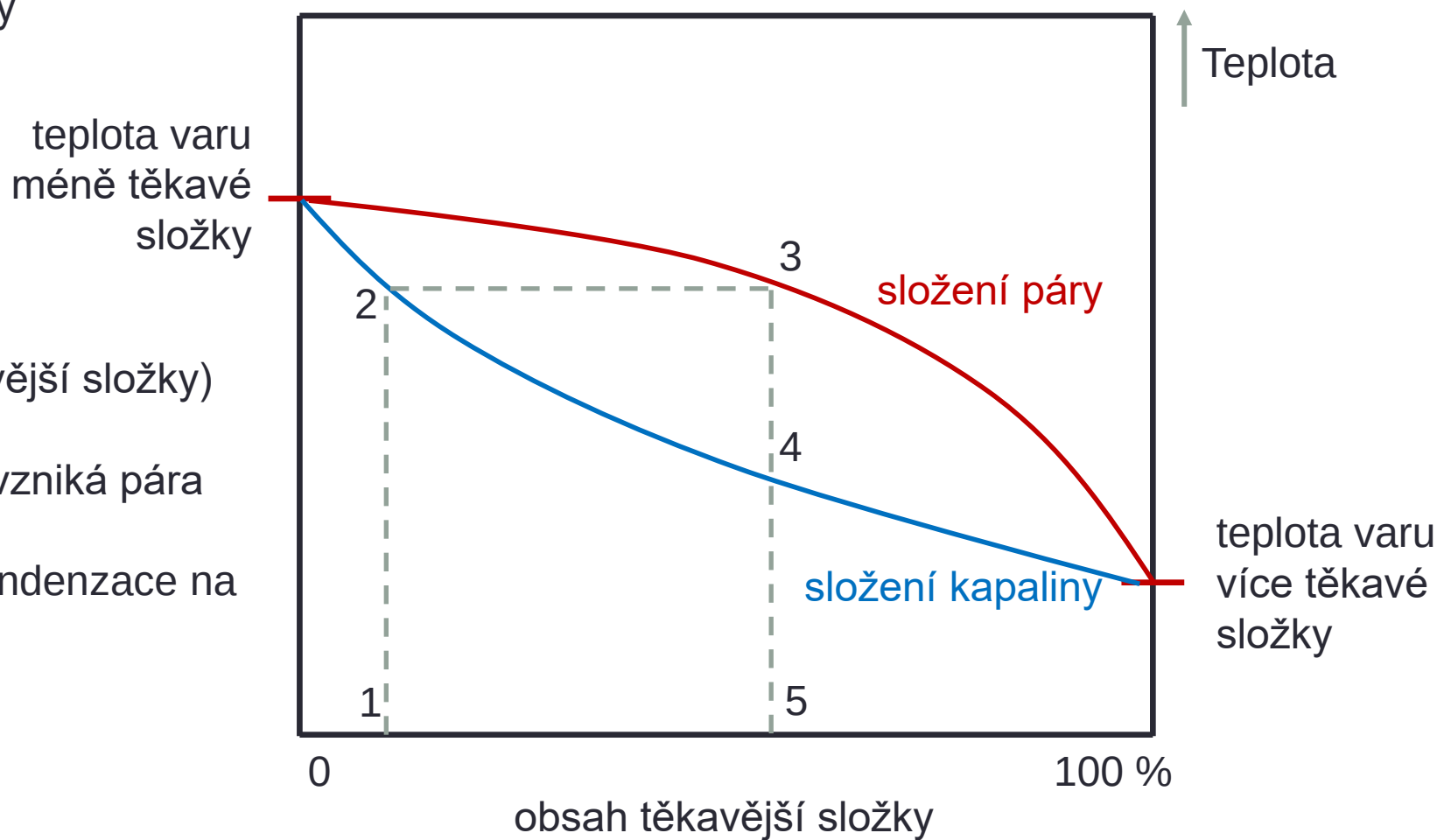
zkondenzovaný destilát

Rovnováha kapalina – pára

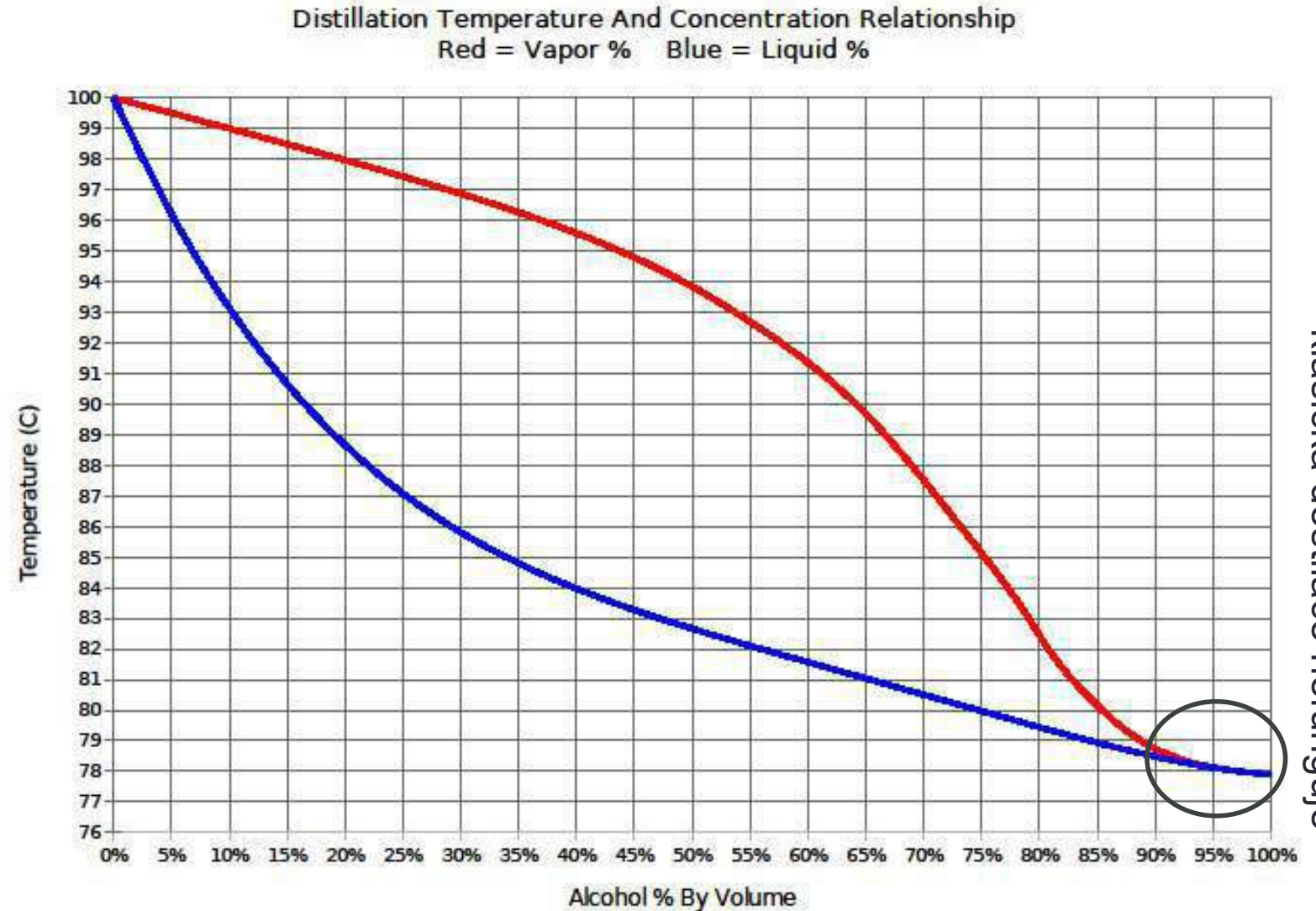
Grafické vyjádření složení rovnovážných směsí

- vztah mezi složením kapaliny a k ní rovnovážné páry – a teplotou (varu)

1. výchozí kapalina (10 % těkavější složky)
2. teplota varu výchozí kapaliny
- 2.-3. výchozí kapalina se vaří a vzniká pára o složení 3.
- 3.-4. ochlazení na teplotu 4 – kondenzace na kapalinu o složení 5



Při výrobě brandy se destiluje víno (zjednodušeně ethanol+voda) na vyšší obsah ethanolu.
Pokud má víno 9 vol.% ethanolu, kolik bude mít destilát?
Kolikastupňovou destilaci musíme provést pro získání osmdesátiprocentního lihu z tohoto systému?



Azeotrop – kapalina a pára mají stejnou směs
= klasická destilace nefunguje

Propan (1) má při 25 °C tlak nasycených par 941 kPa.

Butan (2) 243 kPa.

Kolik propanu musí být v kapalně směsi, aby systém propan(1) + butan(2) při 25 °C vykazoval tlak 500 kPa (plná láhve)?

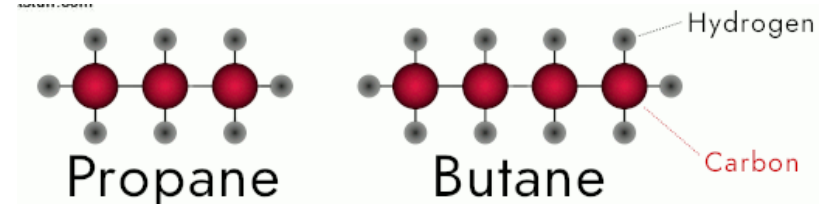
Jaké složení bude mít rovnovážná parní fáze?

$$p_i = p_i^{sat} \cdot x_i$$

parciální tlak i v páře

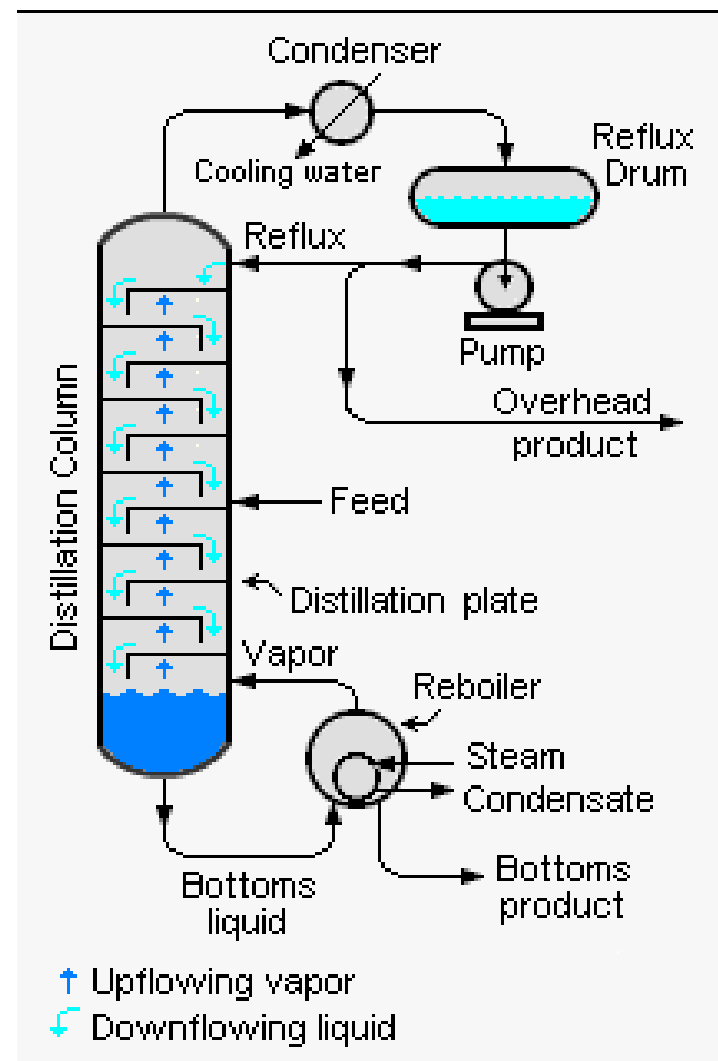
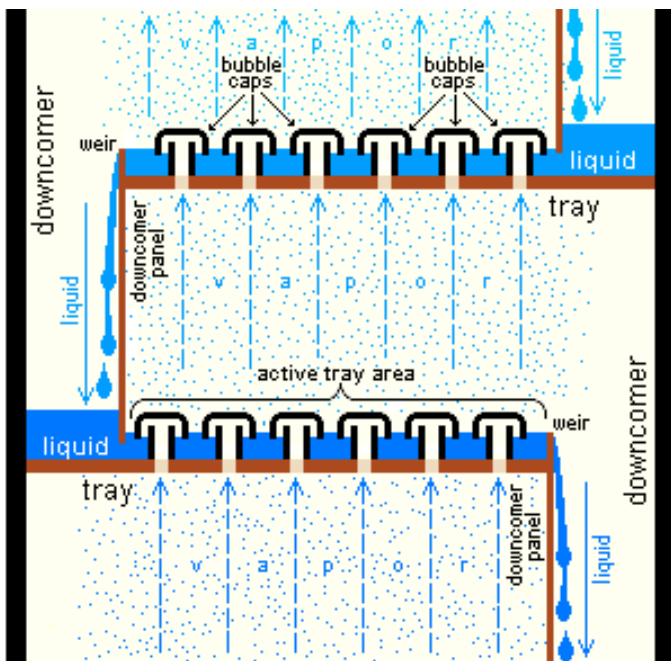
tenze páry i

obsah i v kapalině



Rovnováha kapalina – pára: vícestupňová destilace

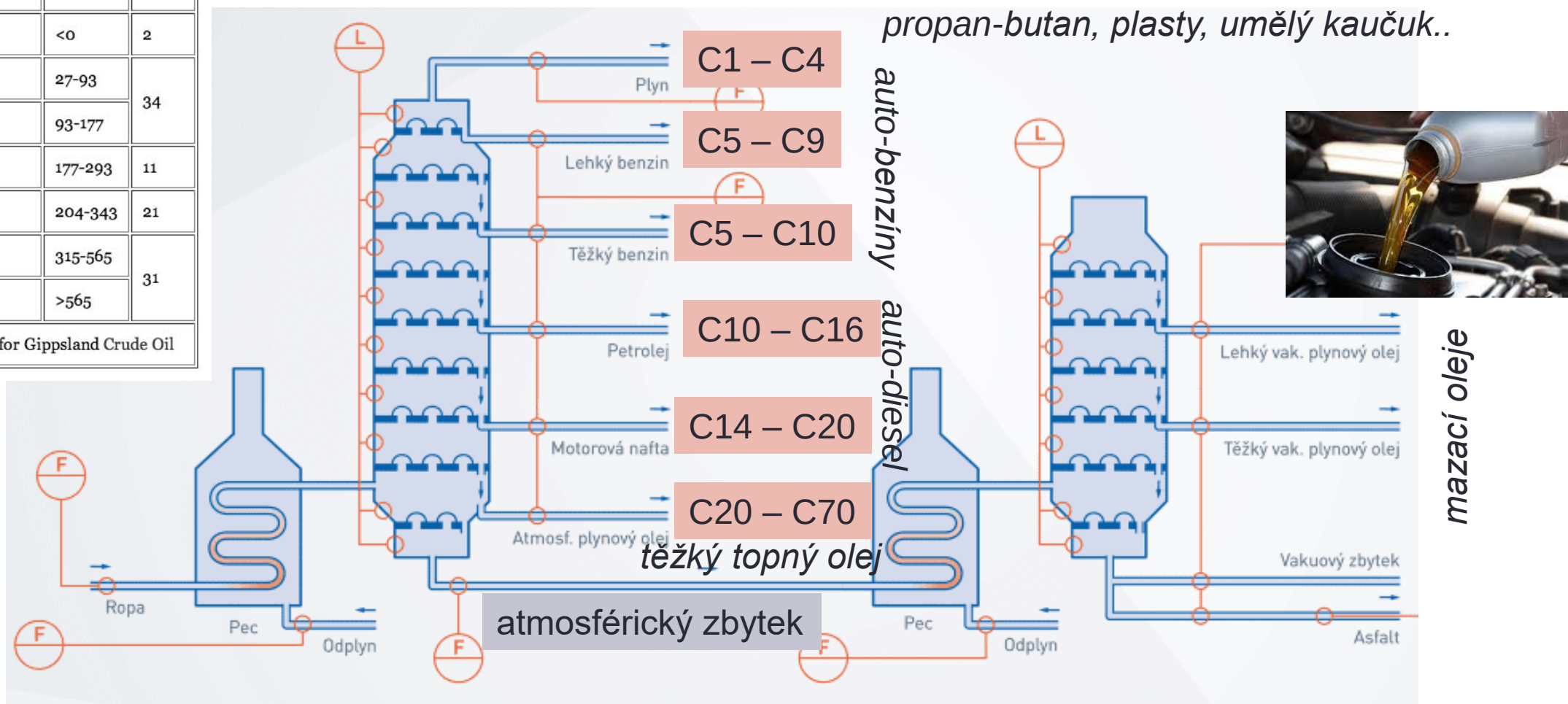
- na každém patře kolony se ustaví rovnováha
- odběrem kapaliny na jednotlivých patrech lze získat různé produkty



Rovnováha kapalina – pára: vícestupňová destilace ropy

fraction	no. carbons	b.p.	% (*)
Gases	1-4	<0	2
Light Naphtha	5-7	27-93	34
Heavy Naphtha	6-10	93-177	
Kerosene	10-15	177-293	11
Light Gas Oil	13-18	204-343	21
Heavy Gas Oil	16-40	315-565	31
Residuum	>40	>565	

(*) percentage composition for Gippsland Crude Oil



Atmosférická kolona

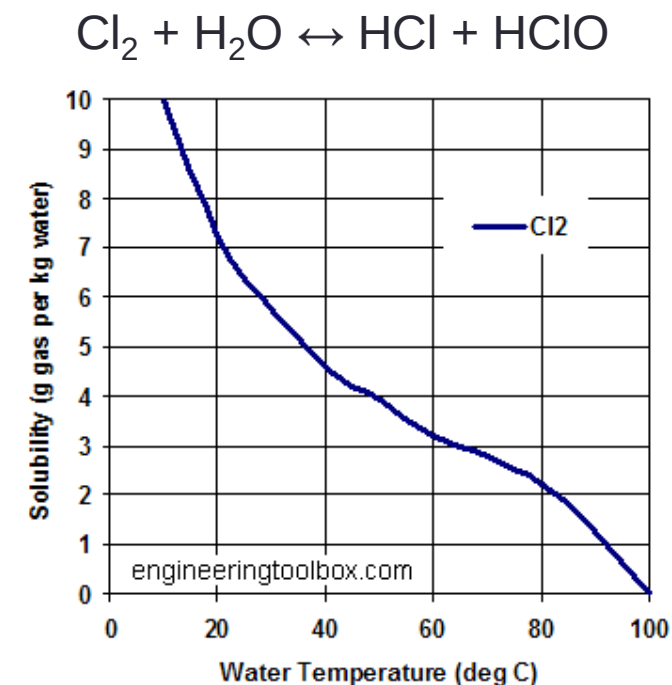
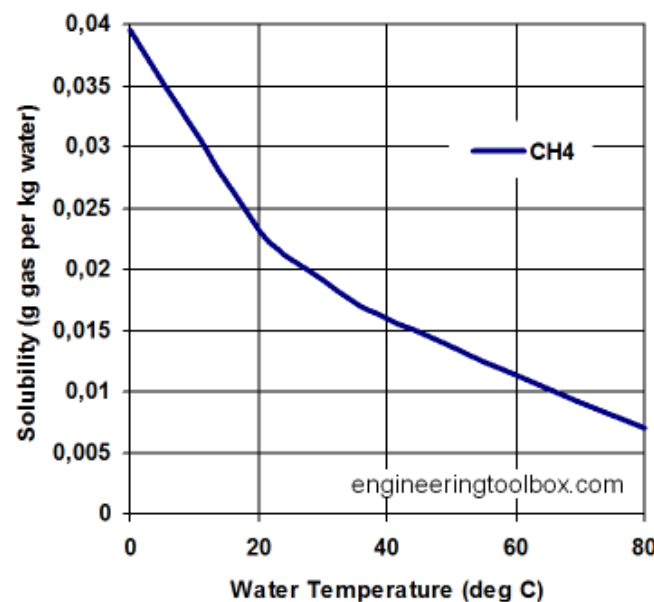
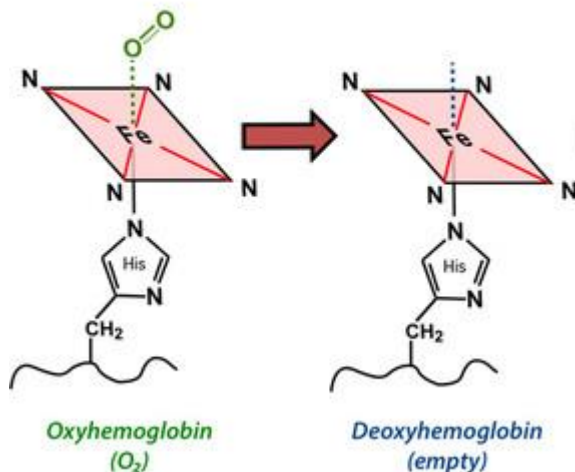
Vakuová kolona
nižší tlak = nižší teplota varu

Rozpouštění plynu v kapalině

- Fyzikální rozpouštění: molekuly plynu vytvoří v kapalině roztok – rozptýlí se stejně, jako např. ionty Na^+ a Cl^- při rozpouštění soli NaCl
- Chemické rozpouštění: molekuly plynu vytvoří chemickou vazbu (tedy sloučeninu) s některou ze složek kapaliny

Rozpouštění kyslíku v krvi:

- fyzikální: 4 mg/L
- chemické (reakce s hemoglobinem): 282 mg/L



Rozpouštění plynu v kapalině

- řídí se **Henryho zákonem**

$$p_i = K_H x_i$$

parciální tlak
rozpouštěného
plynu i v plynné fázi
(např. kyslíku ve vzduchu)

**Henryho
koeficient**
fce T,p, plynu, rozpouštědla

Molární zlomek
plynu rozpouštěného
v kapalině
(kyslíku ve vodě)

William Henry, 1803



Obsahuje voda v letním rybníce víc rozpuštěného kyslíku,
nebo dusíku? (25 °C)

$$K_{H,O_2}=4,26 \cdot 10^4 \text{ atm}, K_{H,N_2}=9,08 \cdot 10^4 \text{ atm}$$

Vyjádřete koncentraci plynů v g/l.

$$M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$$

$$M_{N_2} = 28 \text{ g/mol}$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$p_i = K_H x_i$$

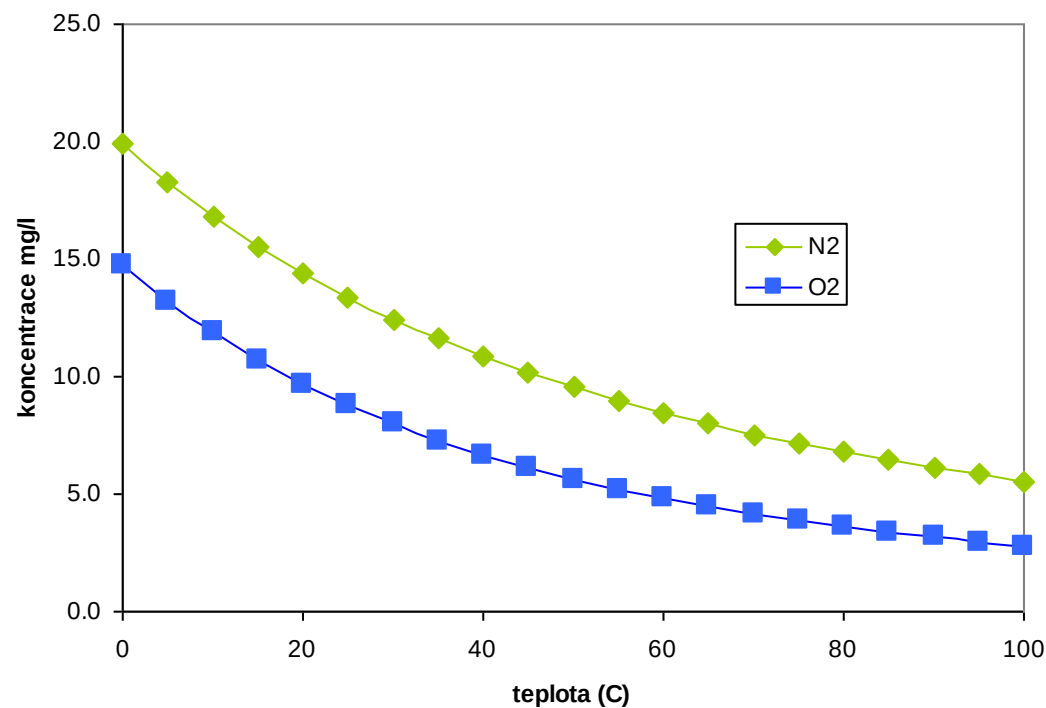
Vliv teploty na rozpustnost plynů v kapalinách

závislost Henryho koeficientu na teplotě:

Rozpustnost plynů klesá s rostoucí teplotou.

$$K_H(T_2) = K_H(T_1) \exp \left\{ -C \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right\}$$

Konstanty C pro některé plyny rozpouštějící se ve vodě:



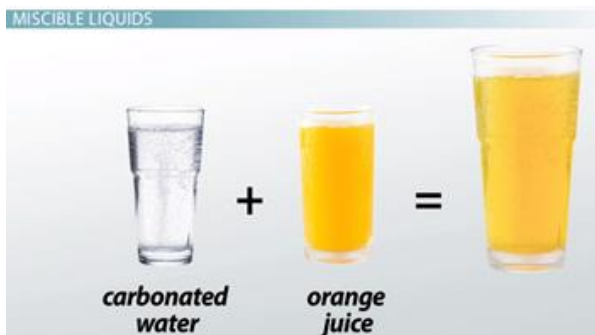
Gas	<u>O₂</u>	<u>H₂</u>	<u>CO₂</u>	<u>N₂</u>	<u>He</u>	<u>Ne</u>	<u>Ar</u>	<u>CO</u>
C/K	1700	500	2400	1300	230	490	1300	1300

Dekompresní nemoc je vyvolána tím, že se tvoří v těle bublinky dusíku, rozpuštěného v krvi, protože došlo ke snížení tlaku při rychlém návratu potápěče k hladině. Bublinky brání krevnímu oběhu a způsobují otoky, v extrémním případě embolii a smrt. Za předpokladu, že rozpustnost dusíku v krvi je stejná jako ve vodě, vypočtete objem dusíku uvolněného z krve (plynný stav; $t = 37\text{ °C}$, $p = 100\text{ kPa}$) při rychlém návratu potápěče ke hladině z hloubky 60 m. Předpokládejte, že lidské tělo obsahuje 6 dm^3 krve, hustota mořské vody je $\rho = 1\text{ g cm}^{-3}$ a $K_H = 9080\text{ MPa}$. (K desorpci kyslíku nedochází, protože ten je vázán na hemoglobin.)



Rovnováha kapalina – kapalina

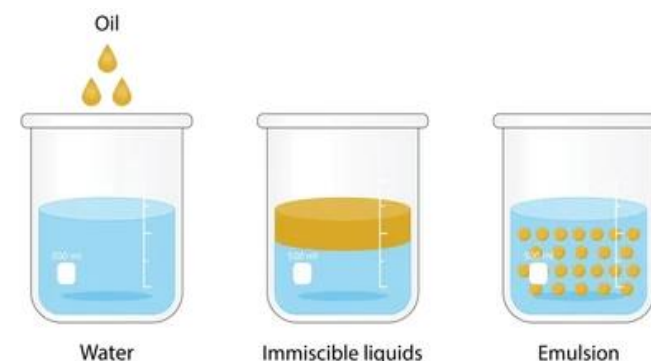
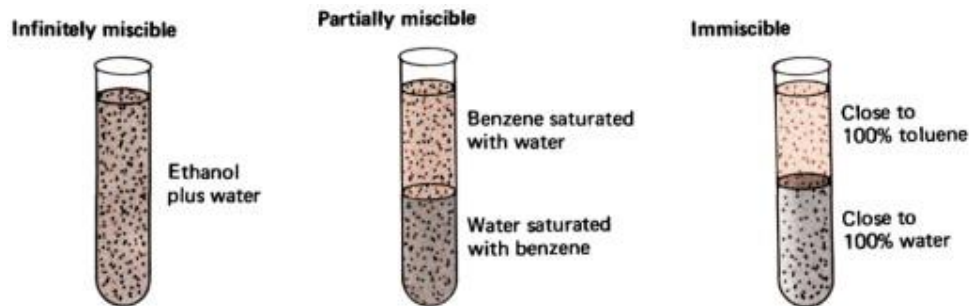
- řeší se kapaliny, které jsou omezeně nebo vůbec nejsou navzájem mísitelné
- praktický význam: separační procesy – oddělování složek z kapalných směsí, elektrické akumulátory..



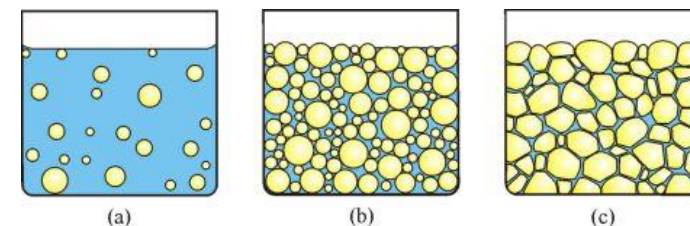
Neomezeně mísitelné kapaliny: vytváří homogenní roztok

Omezeně mísitelné kapaliny:
řešíme fázovou rovnováhu

Dvě fáze, každá o jiném složení

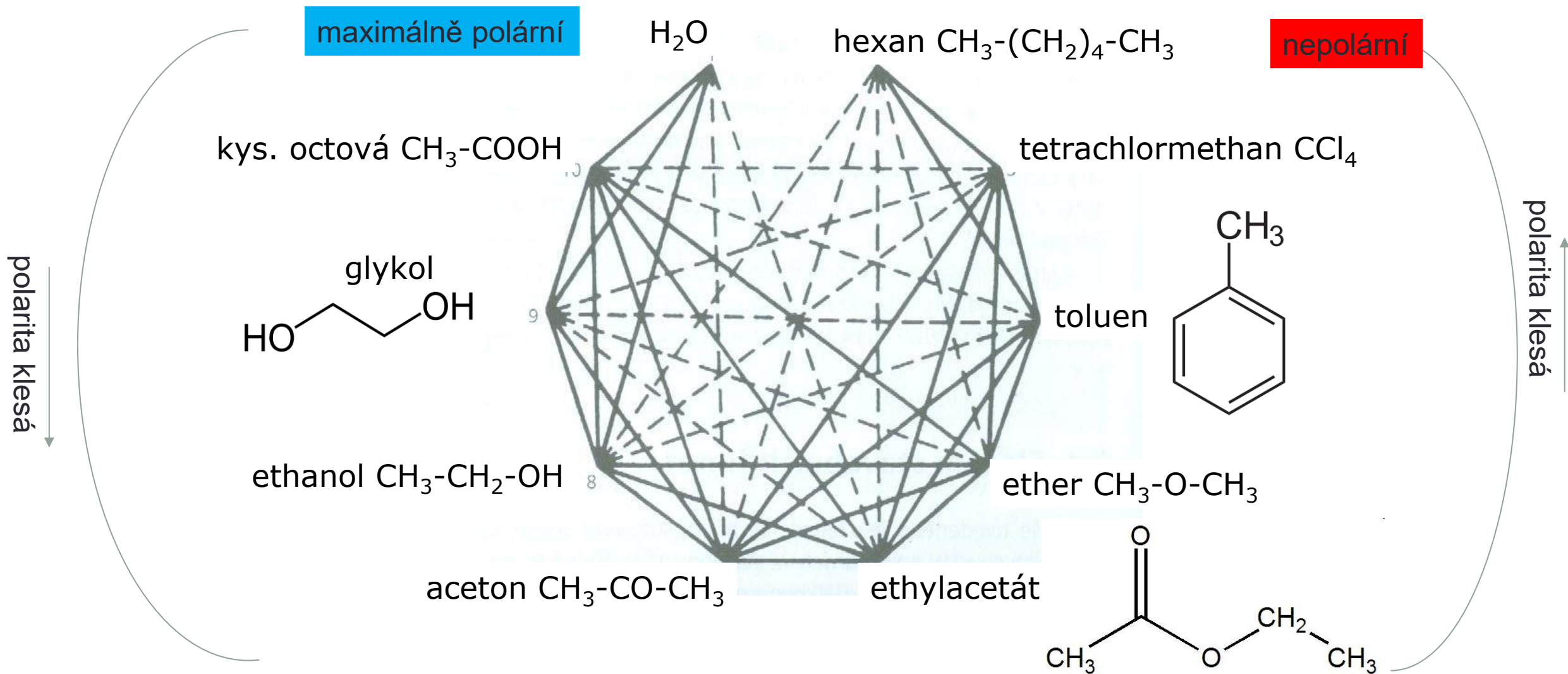


Nemísitelné kapaliny
Vytvoří maximálně **emulzi** –
kapky jedné kapaliny
rozptýlené ve druhé kapalině



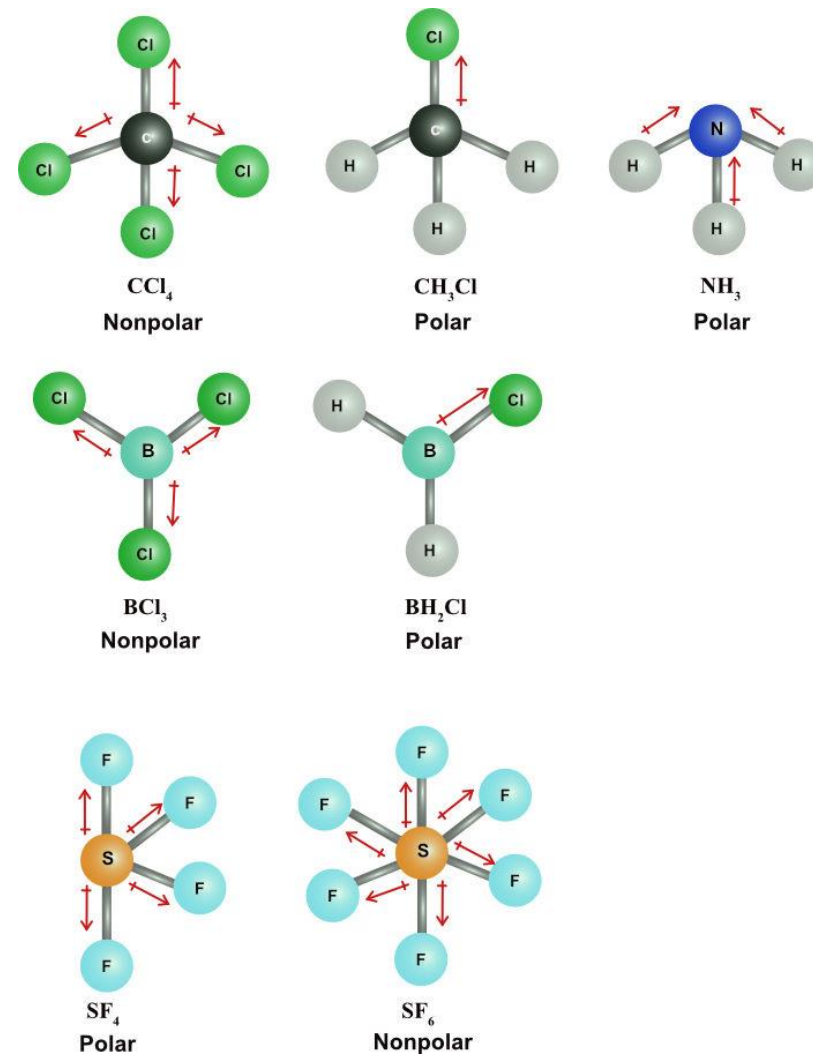
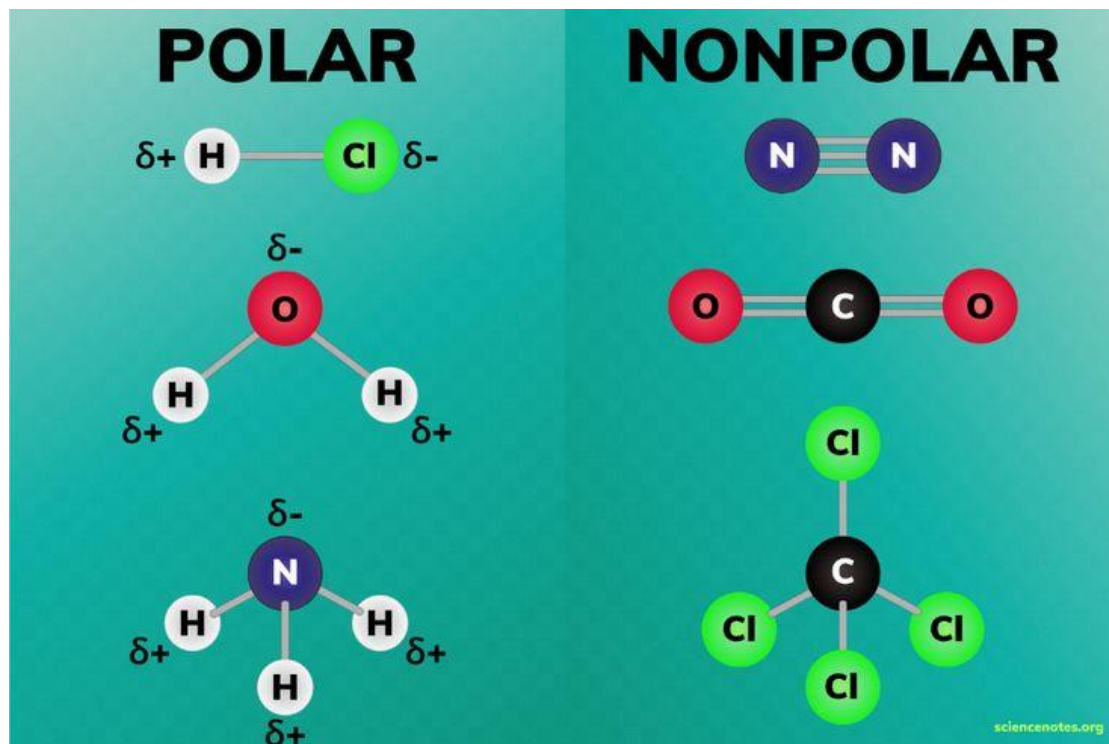
Mísitelnost kapalin

———— plně mísitelné
----- omezeně mísitelné

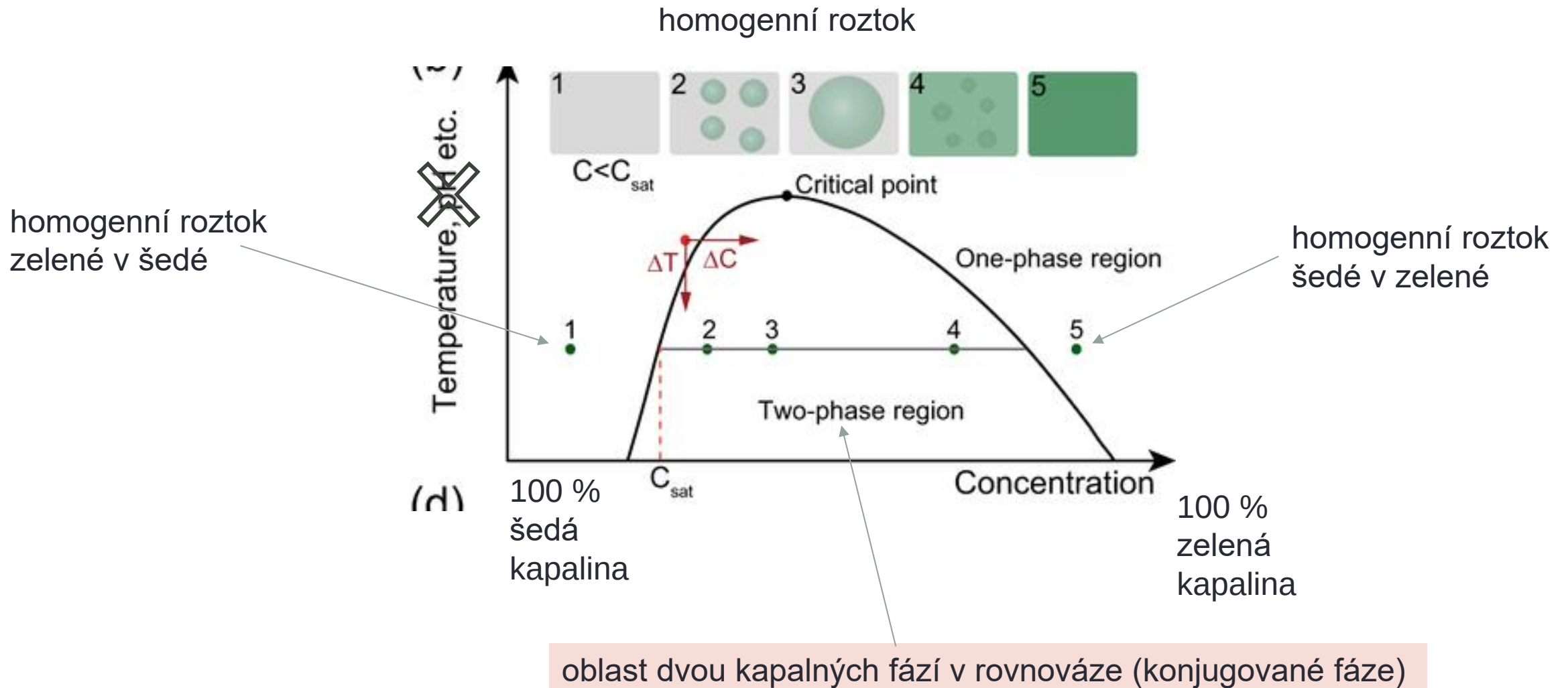


Polarita molekul

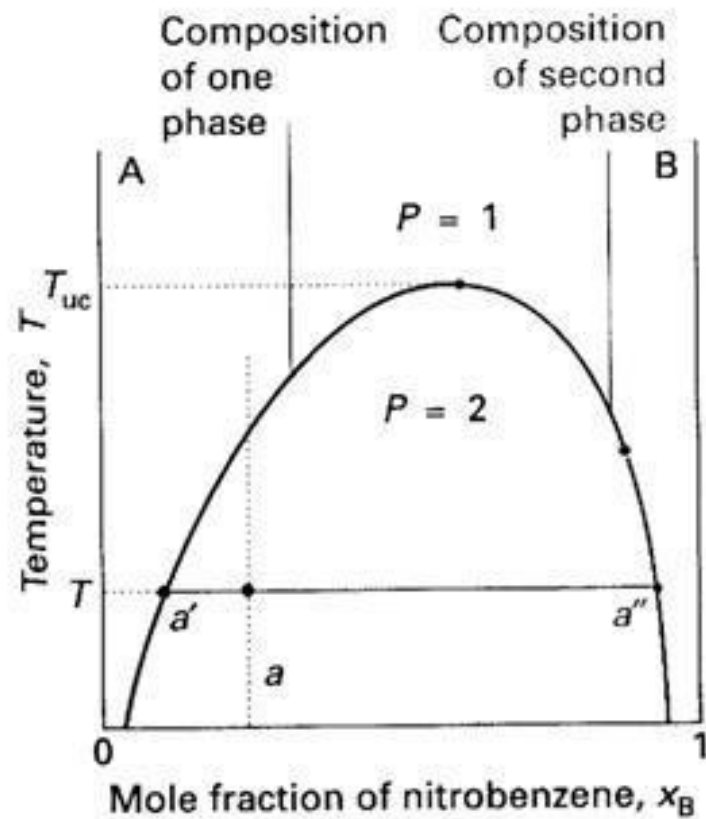
- polarita molekuly: posun elektrického náboje mezi atomy – směrem k atomu o vyšší elektronegativitě
- kyslík – „největší zdroj polarity“ v molekulách
- voda – silně polární.....uhlovodíky – nepolární
- vliv symetrie v molekule



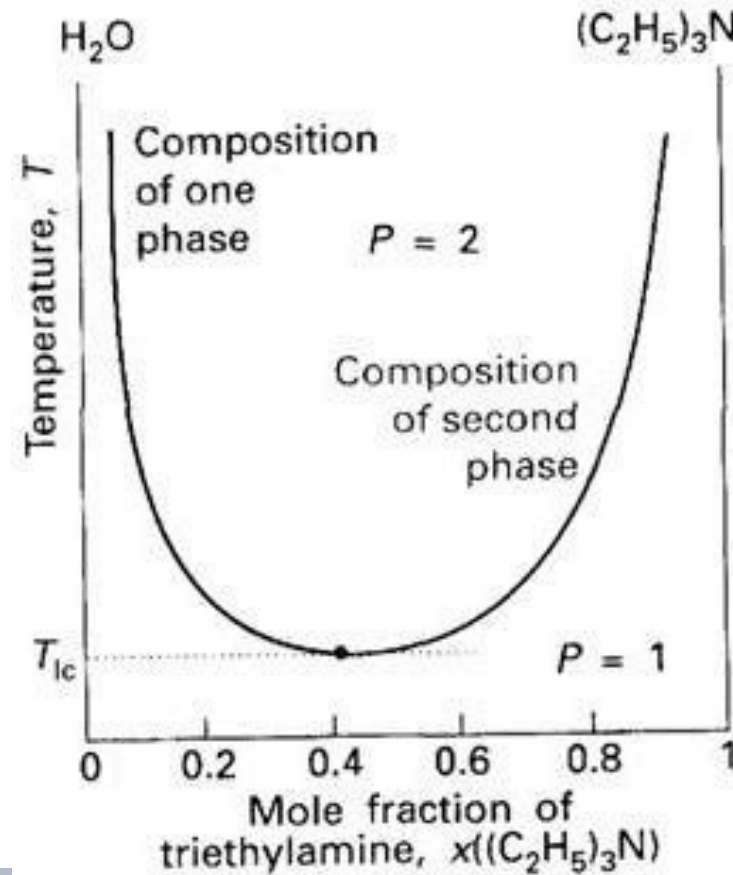
Fázový diagram dvou omezeně mísitelných kapalin (složení – teplota)



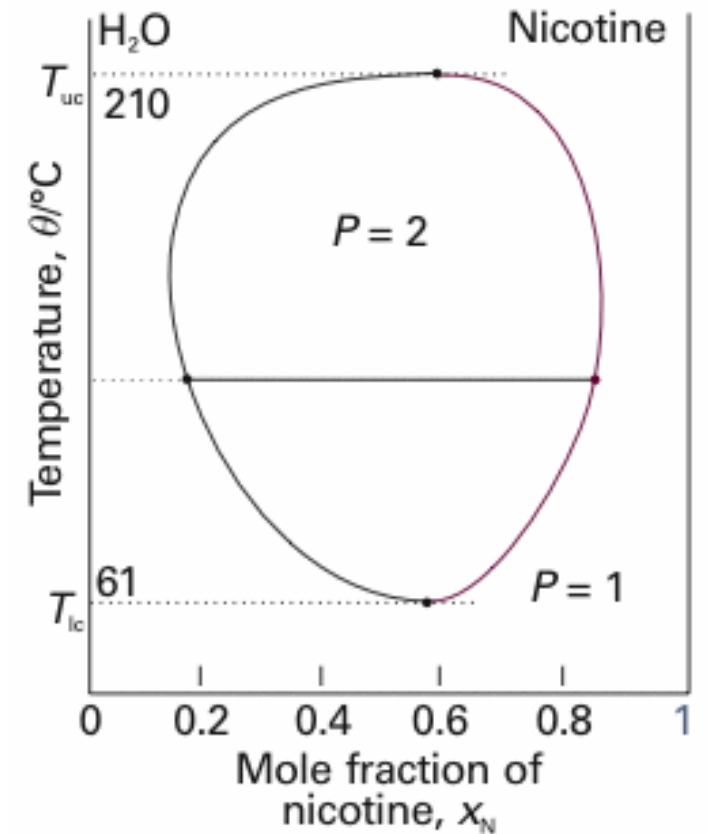
Fázový diagram dvou omezeně mísitelných kapalin (složení – teplota nižší než teplota varu)



S horní kritickou teplotou - nejběžnější



S dolní kritickou teplotou



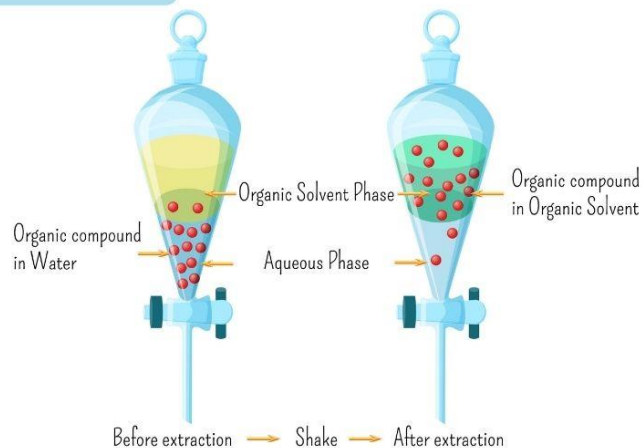
S dvěma kritickými teplotami

Kapalinová extrakce (vyluhování)

- separační metoda: z pevné nebo kapalné směsi se snažíme oddělit zájmovou složku pomocí **kapalného extrakčního činidla**
- požadavky na extrakční činidlo:
 - zájmová složka v něm musí být rozpustná a musí mít tendenci do něj přecházet = musí mít podobnou polaritu
 - extrakční činidlo by se nemělo rozpouštět v původním rozpouštědle
 - levné, bezpečné...



EXTRACTION

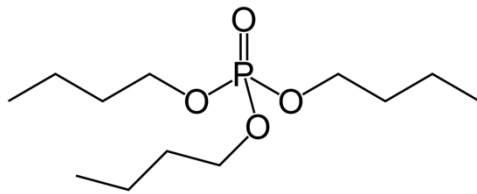


1. **organická látka** ve **vodě** – chceme jí extrahovat (odstranit z vody)
2. přidáme **organické extrakční činidlo**, v němž se **organická látka** cítí lépe, než ve vodě (mají podobnou polaritu)
3. **organická látka** přechází do činidla – vzniká **extrakt**
4. extrakt oddělíme - je nemísitelný s **vodou** – teď už skoro čistou

Kapalinová extrakce (vyluhování)

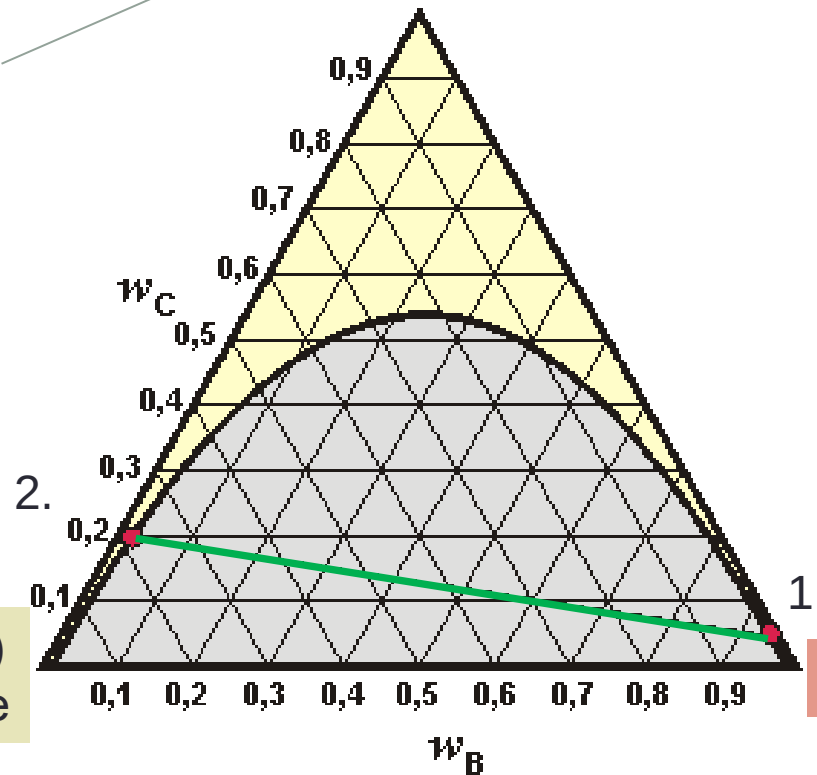
Zpracování vyhořelého jaderného paliva:

1. palivo se rozpustí v roztoku HNO_3 (vodní fáze)
2. zájmová složka – uran – se extrahuje do organické fáze (benzín+čínidlo)
3. obsah čínidlo+uranu v původní vodní fázi se sníží na 5%, v rovnovážné koexistující organické fázi je koncentrace čínidlo+uran 20 %



tri-butyl-fosfát

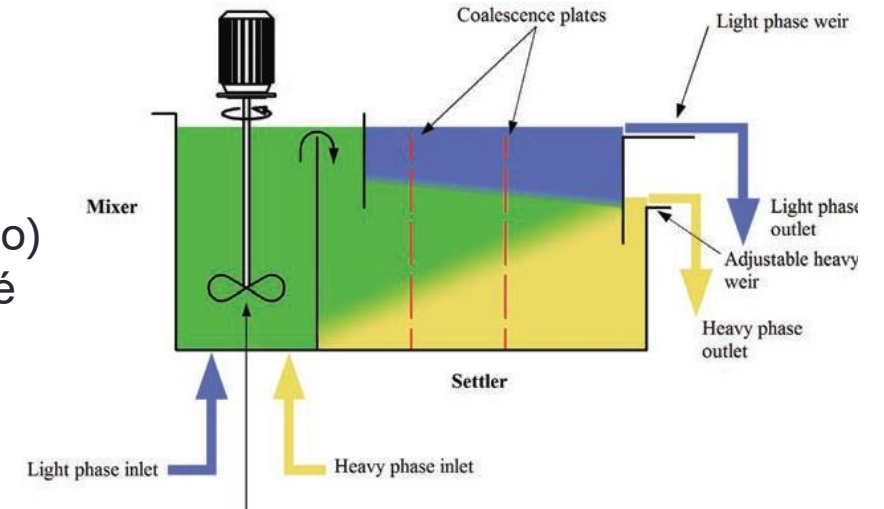
čínidlo + uran



organická (benzínová)
fáze

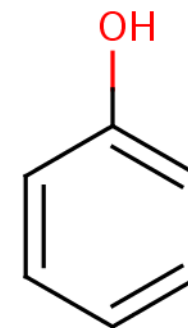
vodní kyselá fáze

organická a vodní fáze jsou nemísitelné



Průmyslová realizace: mísič+usazovák

Fenol (jed) se extrahuje z odpadních vod butylacetátem (butylester kyseliny octové, BAC). Jakým objemem butylacetátu musíme extrahovat 1 litr odpadní vody, abychom snížili koncentraci fenolu z 20 g/l na 0,02 g/l. Rozdělovací (Nernstova) konstanta fenolu mezi butylacetát a vodu K je 55.



Opakovaná extrakce: kolikrát budete muset extrahovat stejnou odpadní vodu čistým butylacetátem (po 100 ml) pro dosažení stejné koncentrace?

- Rovnováha kapalina-pára: fázový diagram, řešení destilace
- Henryho zákon
- Mísitelní, nemísitelné a omezeně mísitelné kapaliny
- Extrakce