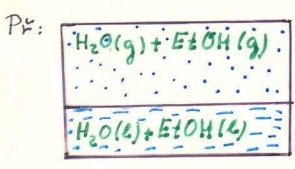


FÁZOVÉ ROVNOVÁHY

Podmínky rovnováhy v heterogenní soustavě

- 1) Tepelná rovnováha (stejná teplota ve všech fázích)
- 2) Mechanická -u- (stejný tlak -u-)
- 3) Chemická -u- (látkové složení soustavy se nemění)
- 4) Termodynamická -u- (Gibbsova energie se nemění => Chem. potenciál každé složky musí být stejný ve všech fázích.)



$$\mu_{H_2O(l)} = \mu_{H_2O(g)}$$

$$\mu_{EtOH(l)} = \mu_{EtOH(g)}$$

ale $\mu_{H_2O} \neq \mu_{EtOH}$

$$dG_{celk.} = 0(p, T)$$

$$-u- = dG^H + dG^L + dG^S + \dots(p, T)$$

Pro soustavu v rovnováze platí Gibbsův fázový zákon: $r + f = \Delta + 2$

- r... počet stupňů volnosti soustavy
- $r = 0$... invariantní soustava
- $r = 1$... univariantní -u-
- $r = 2$... divariantní -u-
- f... počet fází v soustavě ($f \geq 1$)
- Δ ... -u- složek -u- ($\Delta \geq 1$)

Při TD ději se může měnit tlak, teplota, koncentrace složek v jednotlivých fázích. ~~zachování~~ z těchto veličin^u možno měnit jen jednu určitý počet = počet stupňů volnosti soustavy r. (Aby se zachoval počet fází!)

Počet složek = minimální počet čistých látek, jichž je třeba k realizaci kterékoli z přítomných fází heterogenní soustavy.

- Př: Určete počet složek soustavy obsahující $CaCO_3, CaO, CO_2$.
- a) obsahuje-li soustava 7 molů $CaCO_3, 1$ mol $CaO, 1$ mol CO_2
 - b) -u- -u- 7 -u-, 2 moly -u-, 1 -u-

Rěšení: CaO a CO₂ v molárním poměru 1:1 je možno získat rozkladem CaCO₃: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

ada): Soustava má 1 složku (CaCO₃). CaO a CO₂ mohou vzniknout rozkladem CaCO₃.

ad b): Soustava má 2 složky (CaCO₃, CaO). 1 mol CaO a 1 mol CO₂ vzniknou rozkladem CaCO₃. Nadbytečný 1 mol CaO byl do soustavy přidán jako další složka.

Fázové přeměny jsou fyzikální děje vyanačující se diskontinuitní změnou některé vlastnosti soustavy, k níž dochází při přesně definovaných hodnotách teploty a tlaku.

fázový přechod / prvního řádu (= přeměny skupenských stavů $g \rightarrow l, l \rightarrow s, s \rightarrow g, \dots$)
 - a' přeměna / druhého řádu (= např. změna krystalové soustavy, ztráta feromagnetismu při Curieově teplotě, ...)

Jednosložkové soustavy

Fázové diagramy jednosložkových soustav

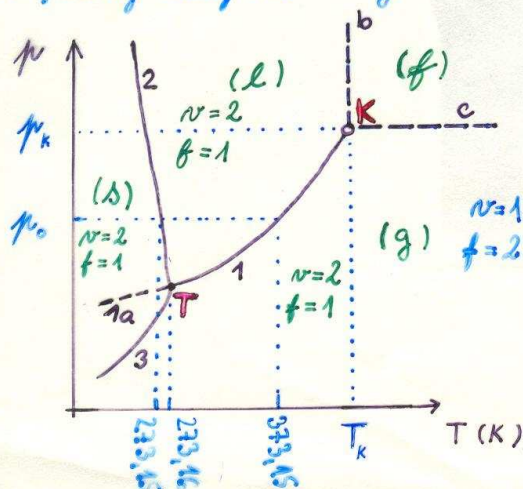
$$n + f = \Delta + 2 \quad (\text{GFZ})$$

$$\Delta = 1 \Rightarrow n + f = 3 \Rightarrow 3 \text{ možnosti: } n=0 \wedge f=3$$

$$n=1 \wedge f=2$$

$$n=2 \wedge f=1$$

Př: fázový diagram vody



K ... kritický bod (p_k, T_k)

T ... trojný bod ($n=0, f=3$)

1 ... vypařování (kondenzace)
 1a ... rovnováha $(g) \rightleftharpoons (l)$ metastabilní stav, podchlazená voda

2 ... tání (tuhnutí)

3 ... sublimace (desublimace)

b, c ... ohraničují fluidní oblast (f)

$$p_0 = 101,325 \text{ kPa}$$

Pozn: Graf je ve skutečnosti složitější, existuje 6 krystalických forem ledu

Fluidní stav: Nelze rozlišit kapalný a plynný stav a ani přechod do této oblasti není spojen se vznikem viditelného rozhraní.

Rovnováha mezi dvěma fázemi (I, II)

TD podmínka rovnováhy: $\mu^I = \mu^{II}$
 Jednosložková soustava: $\mu = G_m$ (neboť složení se nemění)
 Tedy: $G_m^I = G_m^{II}$ / změřme stav soustavy o dT a dp

$$G_m^I + dG_m^I = G_m^{II} + dG_m^{II} \quad (G_m^I = G_m^{II})$$

$$dG_m^I = dG_m^{II} \quad dG = -S_m dT + V_m dp$$

$$-S_m^I dT + V_m^I dp = -S_m^{II} dT + V_m^{II} dp \quad / \text{Vytákneme } dT, dp$$

$$dp (V_m^I - V_m^{II}) = dT (S_m^I - S_m^{II})$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^I - S_m^{II}}{V_m^I - V_m^{II}} = \frac{\Delta S_{m,if}}{\Delta V_{m,if}}$$

f... fúze = fázová přeměna

Izobarický vratný děj: $\Delta S_m = \frac{\Delta Q_{rev, p, m}}{T} = \frac{\Delta H_{m,if}}{T}$

Po dosazení: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,if}}{T \Delta V_m}$ Clapeyronova rovnice (platí pro všechny fázové přeměny)

$\Delta H_{m,if}$: molární enthalpie příslušné fázové přeměny (viz tabulky)
 ΔV_m ... změna molárního objemu při fázové přeměně

Je-li 1 fáze plynná, lze Clapeyronovu rovnici zjednodušit, neboť molární objem látky v pevném nebo kapalném skupenství je zanedbatelně malý proti V_m ve skupenství plynném: $\Delta V_m \approx V_m^{(g)}$
 $V_m^{(g)}$ vyjádříme ze stavové rovnice ideálního plynu: $V_m^{(g)} \approx \frac{RT}{p}$

Dosadíme do Clapeyronovy rovnice: (pozn. $\Delta H_m = \Delta H_{m,if}$ - pro zjednodušení)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \frac{RT}{p}} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{1}{T^2} dT \quad \left| \begin{array}{l} \text{Integrovejme.} \\ \int \frac{dx}{x} = \ln x + k \\ \int \frac{1}{x^2} dx = -\frac{1}{x} + k \end{array} \right.$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_m}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\left[\ln p \right]_{p_1}^{p_2} = \frac{\Delta H_m}{R} \left[-\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_m}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$\ln x = \frac{\log x}{\log e} \Rightarrow \ln x \approx 2,303 \log x$

$\log \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_m}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Clausiova-Clapeyronova rovnice platí pro rovnováhy mezi dvěma fázemi, z nichž jedna je plynná.

Úpravou: $\log p_2 - \log p_1 = -\frac{\Delta H_m}{2,3R \cdot T_2} + \frac{\Delta H_m}{2,3R \cdot T_1}$

$\log p_2 = -\frac{\Delta H_m}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_2} + \left(\frac{\Delta H_m}{2,3R \cdot T_1} + \log p_1 \right)$ / označme: $p_2 = p$
 $T_2 = T$

Srovněj

$\log p = -\frac{A}{T} + B$... Augustova rovnice (empirická)

Viz. 2. př.

.Dř.

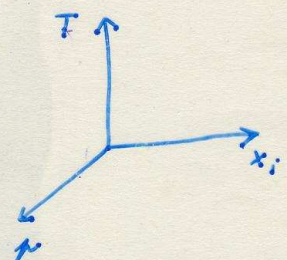
Dvojsložkové soustavy

Mísitelnost složek $\left\{ \begin{array}{l} \text{neomezená (plyny, některé kapaliny a pevné látky)} \\ \text{omezená (voda-olej)} \\ \text{složky prakticky nemísitelné (voda-rtuť)} \end{array} \right.$

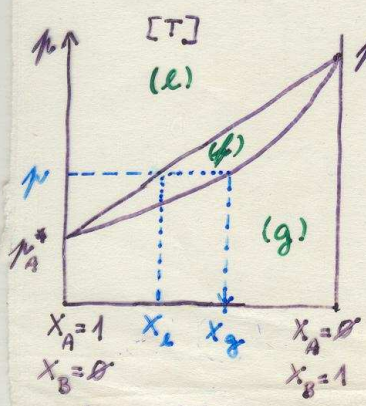
GFZ: $\left. \begin{array}{l} n + f = \Delta + 2 \\ \Delta = 2 \end{array} \right\} \Rightarrow n + f = 4 \Rightarrow \begin{array}{l} n=0 \wedge f=4 \\ n=1 \wedge f=3 \\ n=2 \wedge f=2 \\ n=3 \wedge f=1 \end{array}$

Byl by potřeba 3 rozměrný diagram: (neboť $n \leq 3$)

Obtížné znázornění \Rightarrow uvažují se plošné řázy (izotermické nebo izobarické)



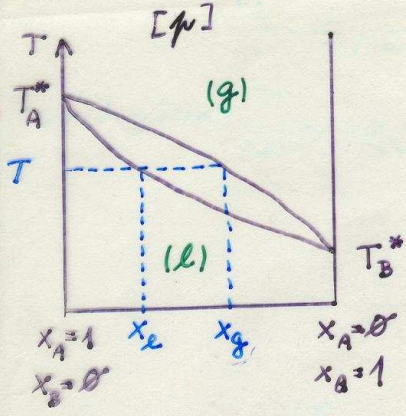
$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2}$



izotermický diagram

A) Rovnováhy mezi kapalnou a plynnou fází
 p_A^*, p_B^* ... tlaky čistých složek A, B

Při dané teplotě T je kapalina charakterizovaná složením x_L uvedena do varu při tlaku p . Páry mají složení x_g . Pokud je chladičem odvádíme do přídlohy, mění se postupně složení roztoku v destilační kaňce (obohaceni méně těžkou složkou).



izobarický diagram

T_A^*, T_B^* ... teploty varu čistých složek A, B

Při daném tlaku p je kapalina charakterizovaná složením x_l uvedena do varu při teplotě T . Páry pak mají složení x_g . Jsou-li páry odváděny do předlohy, mění se složení destilovaného roztoku (v destilační baňce roste koncentrace méně těžké složky). - ! platí pro otevřené systémy (odvod látky pryč)

Pro uzavřené systémy = rovnováha \Rightarrow složení x_l a x_g a pakové pravidlo - viz. dále

*, **

Rozpustnost plynů v kapalinách

Henryho zákon: $p_B = k_H \cdot x_B$

k_H ... konstanta úměrnosti
 " (Henryho konstanta - viz tabulky)

p_B ... parciální tlak plynné složky B nad roztokem
 x_B ... molární zlomek látky B v roztoku

Rozpustnost plynu v kapalině, s níž nereaguje, je přímo úměrná parciálnímu tlaku plynu nad roztokem.

Raoultův zákon: $p_A = p_A^* \cdot x_A$

Tlak par kterékoliv složky nad ideálním roztokem je úměrný jejímu molárnímu zlomku v roztoku. Konstantou úměrnosti je tlak par této složky v čistém stavu a při téže teplotě.

Pr:

Koligativní vlastnosti - roztoky netěkavých látek

= takové vlastnosti roztoků, které neodvisí na kvalitě rozpouštěné látky, ale jen na jejím množství.

- Jde o:
- 1) snížení tlaku nasycených par rozpouštědla nad roztokem (zvýšení teploty varu, snížení teploty tuhnutí roztoku)
 - 2) osmotický tlak

Tyto jevy nastanou při splnění dvou podmínek:

- 1) Rozpouštěná látka je netěkavá (tj. nepřispívá k tlaku par nad \odot)
- 2) - " - " v \odot nedisociuje (jde o \odot neelektrolytů)

Nad roztokem netěkavé látky dochází ke snížení tlaku par ve srovnání s tlakem par nad čistým rozpouštědlem, $p_0 < p$ a je úměrné jejímu mol. zlomku

Ebulioskopický efekt

= zvýšení teploty varu roztoku netěkavých látek ve srovnání s čistým rozpouštědlem.

$$T_{V0} - T_V^* = m_B \cdot K_e$$

$$K_e = \frac{M_A \cdot R \cdot (T_V^*)^2}{\Delta H_{m,vj\dot{p}}}$$

$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

M_A ... relativní molekulová hmotnost rozpouštědla
 $\Delta H_{m,vj\dot{p}}$... molární enthalpie vypařování čistého rozpouštědla

T_{V0} ... teplota varu roztoku

T_V^* ... -"- -"- čistého rozpouštědla

m_B ... molální koncentrace netěkavé látky v roztoku

K_e ... ebulioskopická konstanta

Kryoskopický efekt

= snížení teploty tuhnutí roztoků netěkavých látek ve srovnání s čistým rozpouštědlem.

$$T_t^* - T_{t\ominus} = m_B \cdot K_K$$

ΔT_t
 K_K ... kryoskopická konstanta
! platnost podmíněna tuhnutím pouze rozpouštědla

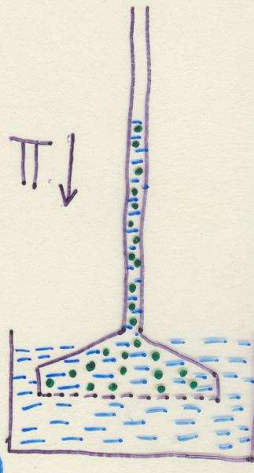
T_t^* ... teplota tuhnutí čistého rozpouštědla
 $T_{t\ominus}$... -||- -||- roztoku
 m_B ... molální koncentrace netěkavé látky v roztoku

Využití ebullioskopického a kryoskopického efektu

Stanovení relativní molekulové hmotnosti rozpouštěné látky (viz praktikum) - M_r můžeme měřit pomocí osmotického tlaku (viz dále). \Rightarrow platí: $\Delta T_v = K_e \frac{m_B}{M_B M_A}$ a $\Delta T_t = K_K \frac{m_B}{M_B M_A}$ (m ... hmotnost)
 $K_K > K_e \Rightarrow$ kryoskopie je citlivější metoda než ebullioskopie. Kryoskopie je téměř nezávislá na změnách atmosférického tlaku (x ebullioskopie: $T_v = f(p)$). Při ebullioskopii hrozí větší nebezpečí tepelného poškození rozpouštěné látky nebo její chemické reakce s rozpouštědlem.

Osmotický tlak Π

Jestliže oddělíme roztok od rozpouštědla polopropustnou membránou (propouští molekuly rozpouštědla, ale ne rozpouštěné látky), bude rozpouštědlo samovolně vnikat do roztoku a zředovat ho (snaha vyrovnat chemické potenciály látek na obou stranách membrány). Tento jev je osmóza. Chceme-li osmózu zabránit, musíme ze strany roztoku působit tlakem (= osmotický tlak Π).



Van't Hoffova rovnice:

$$\Pi = RTc$$

$$c = \frac{m}{V} = \frac{m}{M_r \cdot V}$$

$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $T(\text{K})$... teplota
 c ... molární koncentrace roztoku
 Π ... osmotický tlak (Pa.)

m (kg) ... hmotnost rozpouštěné látky
 M_r (kg mol⁻¹) ... ~~relativní~~ molární hmotnost rozpouštěné l.
 V (m³) ... objem roztoku

Reálné soustavy

A) dokonale mísitelné kapaliny

- odchylky od Raoultova zákona.

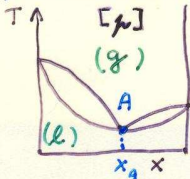
I) kladné odchylky: Celkový tlak nad dvousložkovým roztokem je vyšší, než odpovídá Raoultovu zákonu. Příčina: menší přitažlivé síly mezi částicemi než v čistých kapalinách

Př.: aceton - sirouhlik

II) záporné odchylky: Celkový tlak nad dvousložkovým \odot je nižší než podle R. z. Příčina: velké mezimolekulové přitažlivé síly ve srovnání s čistými složkami.

Př.: aceton - chloroform

III) azeotropická soustava s minimumem bodu varu (zvláštní případ I)

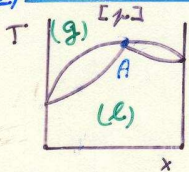


A... azeotropický bod (stejně složení kapalné a plynné fáze)

Při destilaci roztoku s tímto fázovým diagramem oddestiluje azeotropická směs o složení x_A a v destilační kaňce zůstane složka, která byla v přebytku. Př.: $H_2O - EtOH$.

Azeotropickou směs (tj. o složení x_A) nelze destilací rozdělit. $x_A = 96\% EtOH$ (obj.%)

IV) azeotropická soustava s maximumem bodu varu (zvláštní případ II)



V tomto případě napřed oddestiluje složka, která je v nadbytku - a v destilační kaňce zůstane azeotropická směs.

Př.: $HNO_3 - H_2O$. $x_A = 68 \text{ mol. \% } HNO_3$

B) nemísitelné kapaliny (Př.: $H_2O - Hg$) nebo zaus oběma/ne mísitelné (voda + benzén, voda - anilin ap.)

! Nesmějí spolu reagovat!

Chovají se nezávisle jedna na druhé. $p = p_A^* + p_B^*$

\Rightarrow Soustava vře při nižší teplotě než kterákoli z čistých složek. Tato teplota nezávisí na množství složek. Zůstává konstantní, dočud se začne vypařovat teplejší složka. Pak se teplota skokem změní až na teplotu varu méně teplejší složky.

Využití: destilace s vodní párou:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

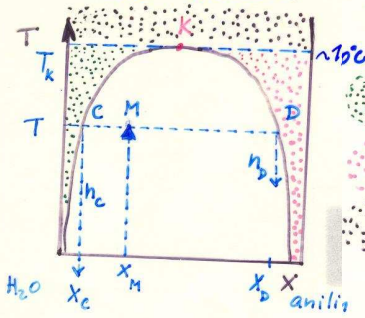
pozn. využítí malé p_{H_2O}
př. $H_2O - \text{anilin}$ ($p_c = 98^\circ C$)
 $\frac{m_{an}}{m_{H_2O}} = \frac{2}{3}$

n_A, n_B látková množství látek A, B v destilátu.

A) Omezeně mísitelné kapaliny

Kondenzované soustavy 19
! p nemá vliv $\Rightarrow \nu = d - f + 1$

Pří: voda - anilin



T_k ... Kritická rozpouštěcí teplota. Nad touto teplotou jsou složky dokonale mísitelné.

... anilin se rozpouští ve vodě

... voda se rozpouští v anilinu

... voda a anilin se neomezeně spolu mísí

Pokud stav soustavy odpovídá některému bodu z "bílé" oblasti (např. bod M),

jsou v soustavě 2 fáze: "kompozované roztoky"

- 1) voda nasycená anilinem (C)
- 2) anilin nasycený vodou (D)

Zastoupení obou fází je dáno pákovým pravidlem:

$$n_c \cdot CM = n_d \cdot DM$$

$$\frac{n_c}{n_d} = \frac{DM}{CM} \Rightarrow \frac{n_c}{n_d} = \frac{(x_d - x_m)}{(x_m - x_c)}$$

Obdobně: $\frac{g_c}{g_d} = \frac{(w_d - w_m)}{(w_m - w_c)}$

n_c ... látkové množství fáze dané bodem C

n_d ... " " " " " " " " " " D

x ... molární zlomky

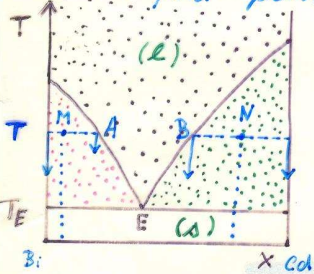
g_c ... hmotnost fáze dané bodem C

g_d ... " " " " " " " " " " D

w ... hmotnostní zlomky

B) Rovnováha mezi kapalnou a pevnou fází

Částe - dokonale mísitelné v kapalně fázi, ale nemísitelné ve [pevné] fázi



... kapalná fáze, složky dokonale mísitelné

... 2 fáze: 1) pevný Bi

2) tavenina Bi-Cd o složení daném bodem A (při teplotě T)

Zastoupení fází je dáno pákovým pravidlem

... 2 fáze: 1) Cd (s), 2) tavenina Bi-Cd (bod B)

Pákové pravidlo.

Pří: Bi - Cd

T_E ... eutektická teplota E ... eutektikum.

Při teplotě T_E je v kapalně fázi tavenina o složení daném bodem E (eutektikum). Při dalším snížení teploty celá tavenina zároveň ztuhne. ! i nekované materiály - např. H₂O(lod) - NaCl; eutektikum 22,4% NaCl (t = -21,2°C) → chlazení

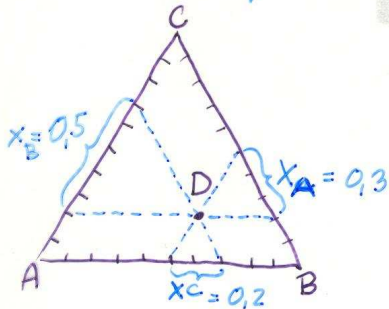
TŘÍSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

GFZ: $\nu + f = 1 + 2$, $\Delta = 3 \Rightarrow \nu + f = 5$
 pokud $f = 1$, pak $\nu = 4$.

\Rightarrow ? Čtyřrozměrný diagram ? ?

\Rightarrow Zvolíme konstantní teplotu a tlak, získáme plošný diagram, tzv. Gibbsův trojúhelník.

Nezávislé proměnné: x_A, x_B ($x_C = 1 - x_A - x_B$).
 závislá proměnná

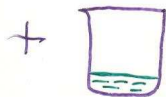


↙
 Převodní látky z kapalné nebo pevné směsi do malého objemu rozpouštědla.

Rozdělovací rovnováhy (\rightarrow extrakce) "vytěpávání"



! základ = fázové diagramy



• rozpouštědlo nemísitelné s •



Ustavila se rozdělovací rovnováha

(Látka • se rozdělila mezi 2 vzájemně nemísitelná rozpouštědla).

- látka •, kterou chceme zakonzentrovat
- rozpouštědlo

Ustavila se rozdělovací rovnováha (Látka • se rozdělila mezi 2 vzájemně nemísitelná rozpouštědla).

$\mu_1 = \mu_2$ (TD podm. rovnováhy) **

$$\Rightarrow \ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{\mu_1^* - \mu_2^*}{RT} \Rightarrow \exp\left(\frac{\mu_1^* - \mu_2^*}{RT}\right) = \frac{a_1}{a_2} = \text{konst.} = K_r$$

K_r ... rozdělovací konstanta
 $k_r = \frac{c_1}{c_2}$... -||- koeficient

Poměr aktivit látky rozpouštěn ve 2 nemísitelných kapalinách je při dané teplotě konstantní.

(zřech. Ⓞ: $a \approx c$) | někdy je třeba brát ohled na asociaci (dimerizační částečky) \Rightarrow vliv na K_r (př. H_2SO_4)

Extrakce - je účinnější, jestliže extrahujeme několikrát menším objemem čistého rozpouštědla než jednou objemem velkým. = náročná extrakce
 pozn.: teoreticky odvoditelná

Rovnováhy v mezifázových oblastech

Adsorpce = jeden z nejčastějších jevů na rozhraní fází

Adsorpce = zvýšení koncentrace složky v tenké vrstvě na mezifázi ve srovnání se stejně tlustou vrstvou uvnitř dané fáze.

Negativní adsorpce = snížení koncentrace jedné ze složek v mezifázi.

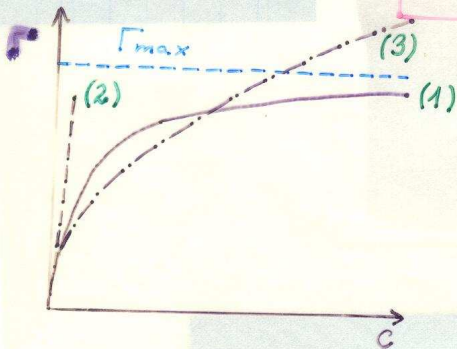
Př: adsorpce plynů na aktivní uhlí.

adsorbát
 (= adsorbující se látka)

adsorbent (= látka, na jejíž povrchu dochází k adsorpci)

Mezi množstvím adsorbované látky na jednotkovém povrchu adsorbentu a koncentrací této látky v roztoku se ustálí rovnovážný stav = adsorpční rovnováha. Závislost naadsorbované množství látky na její koncentraci v roztoku (nebo plynu) při dané teplotě charakterizují adsorpční izotermy.

Langmuirova izoterma:
$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max} \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (1)$$



Γ ... naadsorbované množství látky na jednotkový povrch (tzv. povrchový nadbytek)
 Γ_{max} ... maximální možné naadsorbované množství látky na jednotkový povrch
 c ... koncentrace (tlak) adsorbátu v roztoku
 b ... adsorpční koeficient

Je-li nízká koncentrace (tlak), tj. $b \cdot c \rightarrow 0 \Rightarrow \Gamma = \Gamma_{max} \cdot b \cdot c$... Henryho izoterma (2)

Freundlichova izoterma.

$$\frac{m}{g} = k \cdot c^{1/n} \quad (3)$$

F12

$\frac{m}{g}$... počet molů látky adsorbované na hmotnostní jednotku adsorbentu

c ... koncentrace adsorbované látky

k, n ... experimentální konstanty

Adsorpce - fyzikální - van der Waalsovy (a podobné) interakce, může vznikat polymolekulární vrstva př. org. látky → aktivní (SiO_2, Al_2O_3) ap.

! adsorpční tepla jako tep. efekt

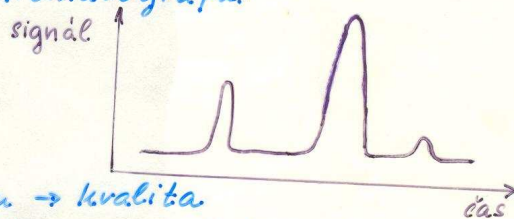
chemická (= chemisorpce) - chemické vazby mezi adsorbátem a adsorbentem, monomolekulární vrstva.
př.: $O_2 \rightarrow Fe, Al, Zn, Cu$ nebo $N_2 \rightarrow Pt, Pd, Ni$ atd.

Využití adsorpce:

- filtry v ochranných maskách
- čištění vody
- zachycování průmyslových exhalátů
- chromatografická analýza (tzv. adsorpční chrom. z.)
adsorbent = stacionární fáze
adsorbáty v roztoku = mobilní fáze.

Princip: různé látky jsou různě silně adsorbovány, a proto jsou unášeny různými rychlostmi. Dojde k rozdělení směsi. Rychlost pohybu je charakteristická pro danou látku.

Základní chromatogram:



Poloha píku → kvalita

Plocha pod píkem → kvantita

- iontová adsorpce = adsorpce iontů z roztoku - elektrostatické síly na minerály a polymery ap.
(zeolity) (synthetické prykyřice)

! často se projevuje výtěhováním jedné látky druhou