

Fázové rovnováhy

Základní pojmy

Fázová rovnováha – ustavuje se mezi dvěma či více fázemi v heterogenní soustavě (termodynamická rovnováha).

Fáze - homogenní část heterogenní soustavy oddělená od ostatních fází fázovým rozhraním, v němž se sledovaná vlastnost mění skokem.

Složka - chemicky čistá látka (chemická entita - prvek, sloučenina), která je potřeba k realizaci dané heterogenní soustavy.

Fázový přechod – děj, při kterém přechází určité množství látky z jedné fáze do druhé.

Stavové veličiny – p , T , c (koncentrace u vícesložkových soustav).

Stupeň volnosti soustavy – počet stavových veličin, které můžeme měnit při zachování fázové rovnováhy.



led - voda

Základní pojmy

typ fázového přechodu	název děje
kapalina → plyn (pára)	var
plyn (pára) → kapalina	kondenzace
pevná látka → kapalina	tání
kapalina → pevná látka	tuhnutí
pevná látka → plyn	sublimace
plyn → pevná látka	desublimace
krystalická forma → jiná krystalická forma	změna krystalické formy

U vícesložkových soustav mohou nastávat i další děje. Například u fázového přechodu plyn - kapalina rozpuštění plynu v kapalině, u přechodu pevná látka - kapalina rozpuštění pevné látky v kapalině nebo se ve vícesložkových soustavách mohou vyskytovat přechody z jedné kapalně fáze do druhé - extrakce.

Fáze

1. Čistá pevná látka – 1 fáze, nemusí být kontinuální (např. více kusů ledu)
2. Směs plynů – vždy homogenní směsi (1 fáze)
3. Mísitelné kapaliny – 1 kapalná fáze
4. Omezeně mísitelné/nemísitelné – 2 kapalně fáze
5. Roztoky – 1 kapalná fáze (nasycený roztok – 2 fáze)
6. Polymorfie, alotropie (směs pevných látek) – 2 fáze (fáze mají rozdílné fyzikálně chemické vlastnosti)
7. Směsi dvou a více látek – různé látky mají různé vlastnosti a tvoří oddělené fáze

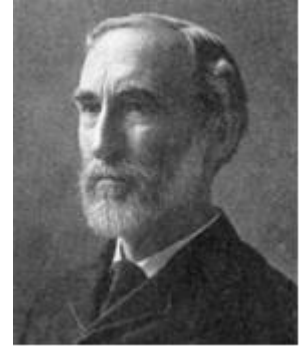
Př. Tepelný rozklad uhličitanu vápenatého



3 fáze (2 pevné fáze a 1 plynná fáze)

Gibbsův zákon fází

- vyjadřuje počet stupňů volnosti v závislosti na počtu složek a počtu fází dané heterogenní soustavy
- nebo-li říká nám kolik vnějších veličin můžeme libovolně měnit, aniž by jsme změnily počet fází v soustavě, která je v rovnováze



Josiah Willard Gibbs

$$v = k - f + 2$$

v – počet stupňů volnosti; f – počet fází; k – počet složek

Příklady:

- plyn-plyn $v = 2 - 1 + 2 = 3$ (proměnné T , p , složení; pro popsání systému je nutné určit všechny 3 proměnné)
- voda-vodní pára $v = 1 - 2 + 2 = 1$ (proměnné T , p ; pro popsání systému je nutné určit 1 proměnnou, druhá je tím dána)
- nasycený roztok NaCl $v = 2 - 3 + 2 = 1$ (systém je úplně popsán teplotou; další proměnné (tlak nasycených par a složení roztoku neboli rozpustnost) jsou dány teplotou).

Jednosložkové soustavy

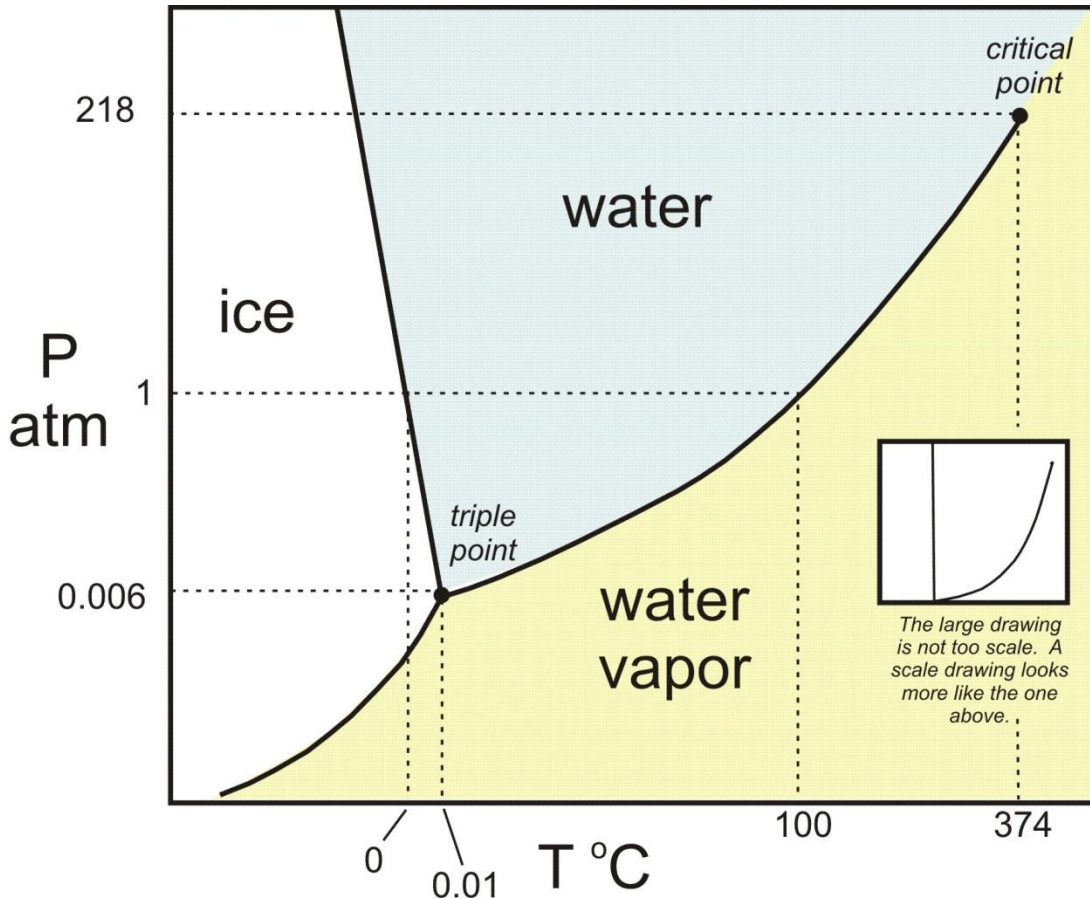
$$k = 1; v = k - f + 2; v = 3 - f$$

Počet fází v jednosložkové soustavě nemůže být větší než 3.

Pro jednosložkovou soustavu mohou nastat 3 případy:

- 1) je tvořena jednou fází (např. plyn) s 2 stupni volnosti (můžeme v určitém rozsahu libovolně měnit 2 vnější veličiny (p , T) nezávisle na sobě)
- 2) je tvořena 2 fázemi s 1 stupněm volnosti (jednu vnější veličinu můžeme zvolit, další je tím dána)
- 3) je tvořena 3 fázemi a nemá žádný stupeň volnosti (nemůžeme libovolně zvolit ani jednu z vnějších podmínek – trojný bod)

Fázový diagram vody



V kritickém stavu mizí rozdíl mezi kapalinou a její párou. Při teplotě vyšší než kritická teplota **K** **nemůže látka existovat v kapalném skupenství**. Plyn, který má teplotu vyšší než je kritická teplota, nelze žádným stlačováním zkapalnit.

V bodě **T** (trojný bod), který je průsečíkem všech tří rovnovážných křivek, **koexistují v rovnováze současně všechny tři fáze** (kapalná voda, led a vodní pára).

V oblasti vyšších tlaků je fázový diagram složitější, protože led může existovat ve více pevných modifikacích – **polymorfie**.

Clapeyronova rovnice

$$dp / dT = \Delta H_m / (T \cdot \Delta V_m)$$

- popisuje vzájemný vztah mezi T a p za rovnováhy mezi libovolnými dvěma fázemi čisté látky

Clausiova-Clapeyronova rovnice

- zjednodušená rovnice pro popis rovnováhy kapalina – pára
- objem jednoho molu páry je mnohem větší než objem jednoho molu kapaliny:
$$V_m^g \gg V_m^l$$
$$\Delta V_m = V_m^g - V_m^l \approx V_m^g \quad (g = \text{plynná fáze})$$
- při nízkých tlacích (ideální chování) lze objem vyjádřit pomocí stavové rovnice: $V_m^g = RT / p$
- dosazením do Clapeyronovy rovnice za ΔV_m dostáváme:
$$dp / dT = \Delta H_m p / RT^2 \quad (dx/x = d \ln x)$$

$$d \ln p / dT = \Delta H_{m,vyp} / R T^2$$
- integrální tvar rovnice (získání funkční závislosti tlaku nasycených par na teplotě)

Clausiova-Clapeyronova rovnice

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \Delta H_{m,vyp} / R \int_{T_1}^{T_2} dt / T^2$$



$$\ln p_2 / p_1 = - \Delta H_{m,vyp} / R \cdot (1/T_2 - 1/T_1)$$

- platí při malých teplotních rozdílech ($\Delta H_{m,vyp}$ považujeme za konstantní)
- při velkých teplotních rozdílech je $\Delta H_{m,vyp}$ funkcí teploty: **Antoineova rovnice**: $\ln p = A - B / (T + C)$

konstanty A, B, C jsou tabelovány pro velmi rozsáhlý soubor látek

- rovnováha pevná fáze – pára
místo $\Delta H_{m,vyp}$ figuruje v rovnici sublimační entalpie $\Delta H_{m,subl}$
- rovnováha pevná fáze – kapalina

$$p_2 = p_1 + \Delta H_{m,tání} / \Delta V_{m,tání} \cdot \ln T_2 / T_1$$

Clausiova-Clapeyronova rovnice

Příklad

$T_{\text{tání}} \text{ vody}$ je za normálního tlaku (101 325 Pa) 0 °C. Entalpie tání $\Delta H_{\text{tání}} = 6008$ J/mol, molární objemy kapalné vody a ledu jsou $V_{\text{m}}^{(\text{l})} = 18,0$ cm³/mol a $V_{\text{m}}^{(\text{s})} = 19,8$ cm³/mol. Určete tlak při kterém je teplota tání vody -1 °C (za předpokladu, že entalpie tání a molární objemy se nemění s teplotou).

$$p_2 = p_1 + \Delta H_{\text{tání}} / \Delta V_{\text{tání}} \cdot \ln T_2 / T_1$$

$$\Delta V_{\text{tání}} = 18,0 \cdot 10^{-6} - 19,8 \cdot 10^{-6} = -1,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$p_2 = 101\,325 + [(6008 / -1,8 \cdot 10^{-6}) \cdot \ln (272,15/273,15)]$$

$$p_2 = 12,2 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 12,2 \text{ MPa}$$

Dvousložkové soustavy

$$k = 2; v = k - f + 2; v = 4 - f$$

- dvousložková soustava je schopna tvořit **maximálně 4 fáze**
- mohou nastat 4 případy:

- 1) složky utváří jednu fázi = tři stupně volnosti (teplota, tlak, složení)
- 2) složky utváří dvě fáze = dva stupně volnosti (teplota a tlak nebo teplota a složení nebo tlak a složení lze nezávisle měnit bez porušení rovnováhy)
- 3) složky utváří tři fáze = jeden stupeň volnosti (univariantní)
- 4) složky utváří 4 fáze = žádný stupeň volnosti (invariantní)

- maximální počet stupňů volnosti je roven 3 => trojrozměrné fázové diagramy; v praxi se používají jednodušší dvourozměrné fázové diagramy

- jedna z vnějších vlastností (p , T) je považována za konstantní

$p = \text{konst.}$ – **izobarické diagramy** dvousložkových soustav

$T = \text{konst.}$ – **izotermické diagramy** dvousložkových soustav

Dvousložkové soustavy

Pro dvousložkovou soustavu mohou nastat tyto případy:

- 1) rovnováha kapalina - plyn
- 2) rovnováha kapalina - pára
- 3) rovnováha kapalina - kapalina
- 4) rovnováha kapalina - pevná fáze
- 5) rovnováha plyn - pevná fáze

Dvousložkové soustavy: kapalina - plyn

- Rozpouštění plynu v kapalině (dva stupně volnosti; při daném T a p je určena koncentrace plynu v roztoku).
- Množství plynu rozpuštěného za dané teploty v daném objemu kapaliny je přímo úměrné tlaku plynu (**Henryho zákon**):

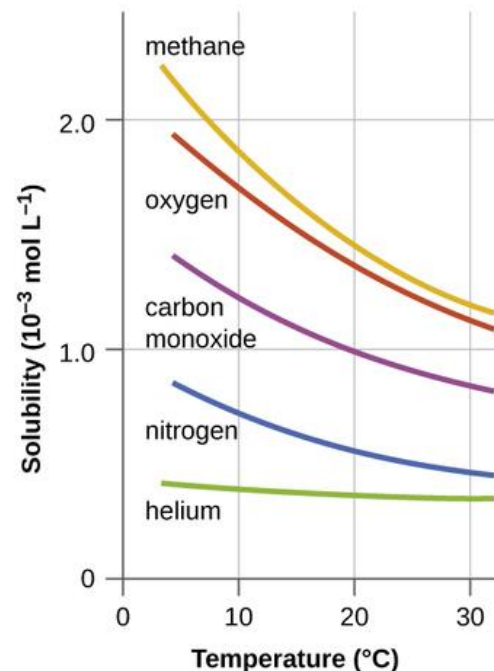
$$c = k \cdot p \quad k - \text{Henryho konstanta}$$

platí při nízkých koncentracích a pokud nedochází k reakci plynu s rozpouštědlem.

- Rozpustnost plynu v kapalině klesá s rostoucí teplotou.

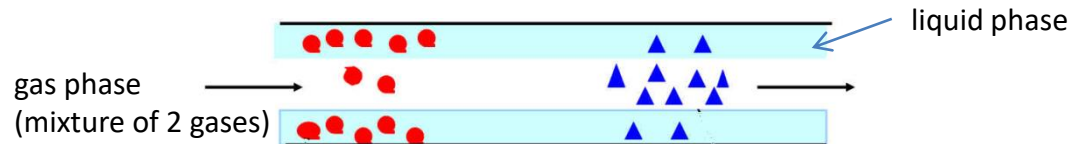


Snížení rozpustnosti vzduchu a vznik bublin po ohřátí studené vody na pokojovou teplotu.



Dvousložkové soustavy: kapalina - plyn

- Směs plynů – zastoupení plynů v kapalně fázi se liší od složení plynné fáze (různé k) – praktické využití při dělení plynných složek (**plynová chromatografie**)



- Atmosférický tlak ovlivňuje množství kyslíku rozpuštěného v krvi.

Horská nemoc: $pO_2 < 4,7$ kPa poruchy funkce mozku,
max. výška bez dýchacího přístroje 4 km
(při hyperventilaci 7 km)



Otrava O_2 při potápění: $pO_2 > 220$ kPa poškození surfaktantu v plicích, křeče a ztráta vědomí, maximální hloubka ponoru se stlačeným vzduchem je 100 m.



Dvousložkové soustavy: kapalina - pára

- závislosti mezi teplotou, tlakem, složením kapaliny a složením páry při varu a kondenzaci směsi (popis destilace)

Parciální tlaky nasycených par složek ideální směsi dvou těkavých kapalin odpovídají složení této kapalně směsi - **Raoultův zákon**.

$$p_A = x_A \cdot p_A^0$$

p_A^0 – tenze par čisté složky A

p_A – tenze par složky A nad roztokem

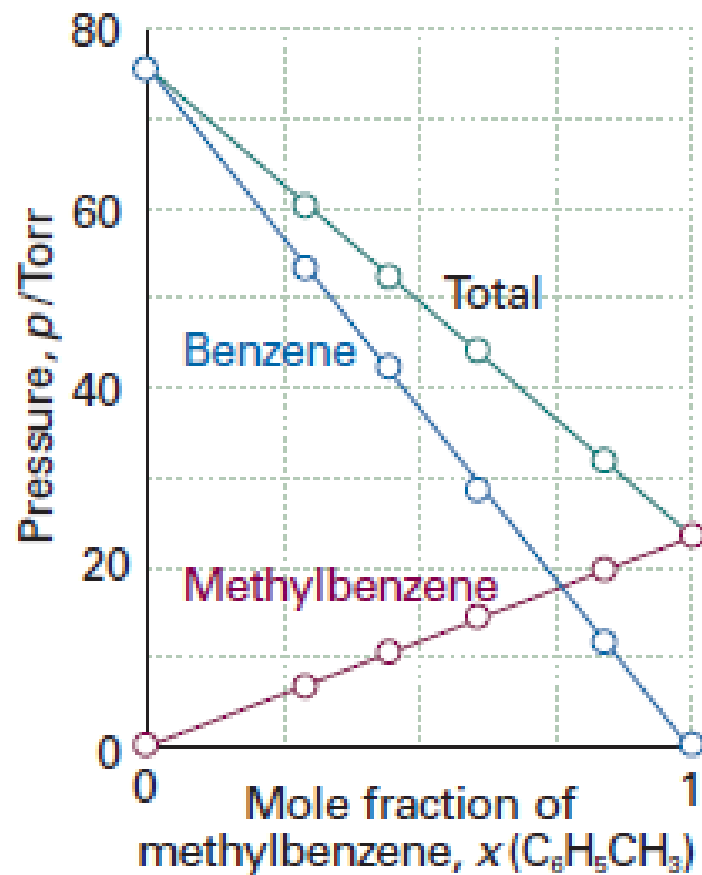
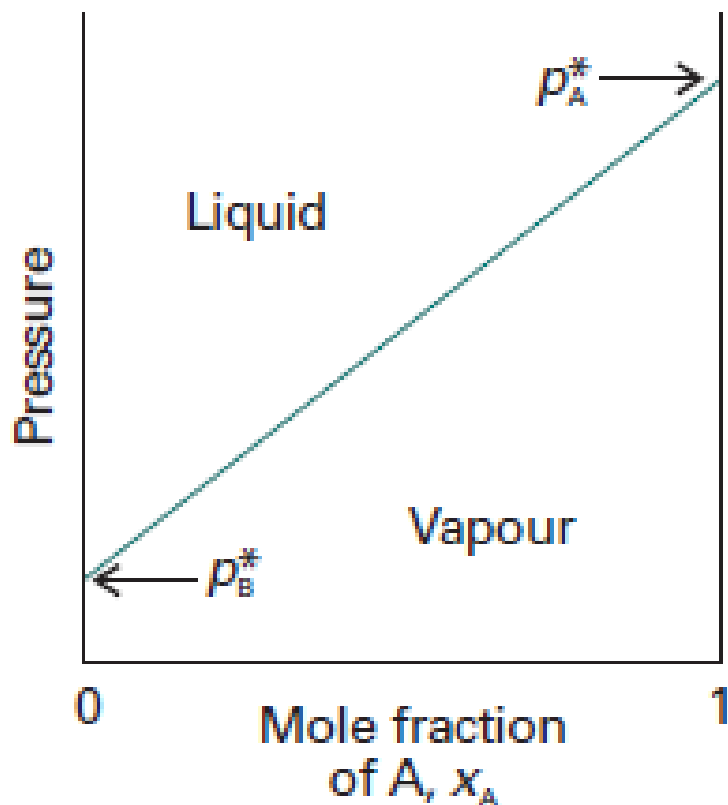
x_A – molární zlomek složky A v roztoku

- tenze par dané složky nad roztokem je přímo úměrná jejímu množství v roztoku (tedy jejímu molárnímu zlomku)
- čím více dané složky bude zastoupeno v kapalném roztoku, tím bude větší tenze par této složky nad roztokem

Grafické vyjádření Raoultova zákona (T = konst.)

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^0 + x_B p_B^0 = p_B^0 + (p_A^0 - p_B^0) x_A$$

$$y = q + k x$$



Složení plynné fáze (RZ)

- složení plynné fáze vyjadřujeme pomocí molárních zlomků složek v plynné fázi (y)

$$y_A = p_A / p$$

- pro ideální směs dvou složek (A, B) platí, že jejich molární zlomky v plynné fázi lze vyjádřit pomocí těchto vztahů:

$$y_A = p_A^0 \cdot x_A / p^0_B + x_A \cdot (p_A^0 - p^0_B)$$

$$y_B = p_B^0 \cdot x_B / p^0_A + x_B \cdot (p_B^0 - p^0_A)$$

- v plynné fázi je zastoupena více ta složka, která je **těkavější** (tedy mající nižší bod varu nebo větší tenzi par): **separační faktor** = p_A^0 / p_B^0

Odvození

$$p = p_A + p_B$$

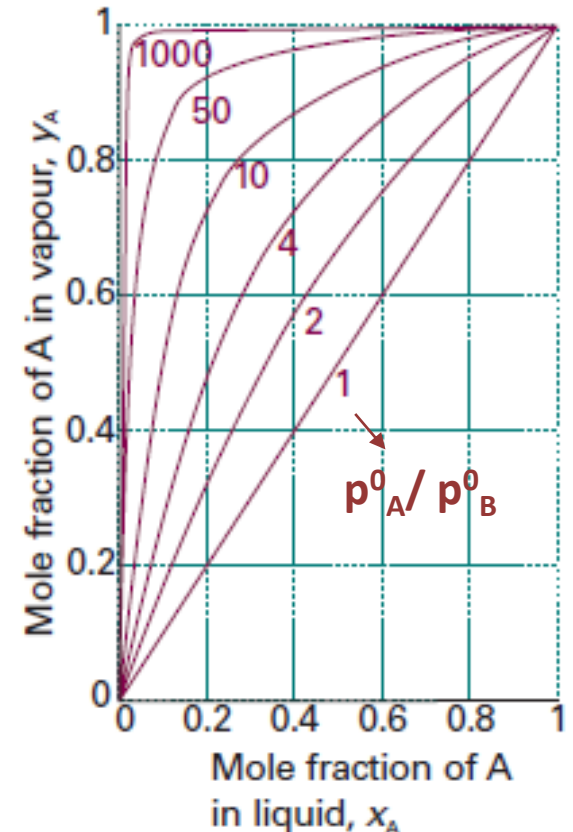
$$p = p_A^0 \cdot x_A + p_B^0 \cdot x_B \quad (x_A = 1 - x_B)$$

$$p = p_A^0 \cdot (1 - x_B) + p_B^0 \cdot x_B$$

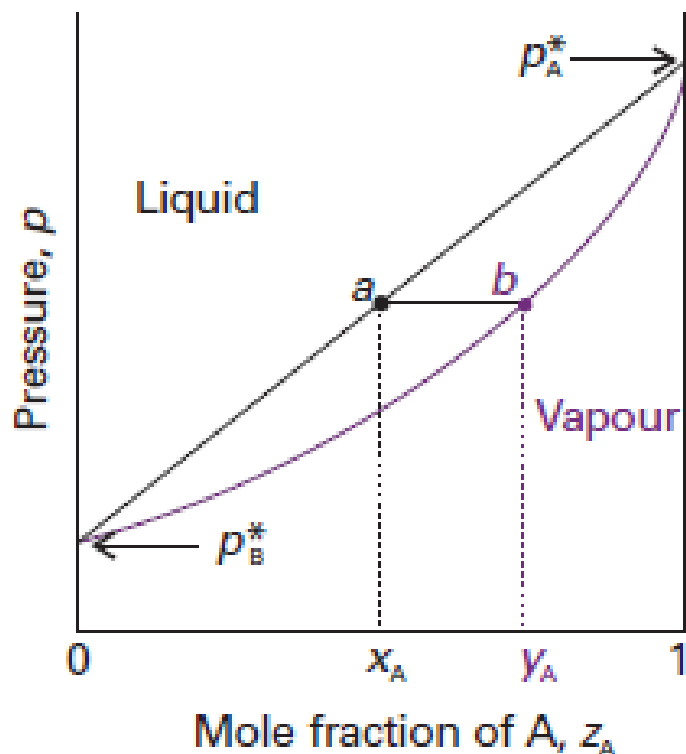
$$p = p_A^0 - p_A^0 \cdot x_B + p_B^0 \cdot x_B$$

$$p = p_A^0 - x_B \cdot (p_A^0 - p_B^0)$$

$$p = p_A^0 + x_B \cdot (p_B^0 - p_A^0)$$



Složení plynné fáze (RZ)



- bod **a** udává tenzi par směsi o složení x_A a bod **b** udává složení par

$$y_A = p_A / p \quad p = p_A + p_B$$

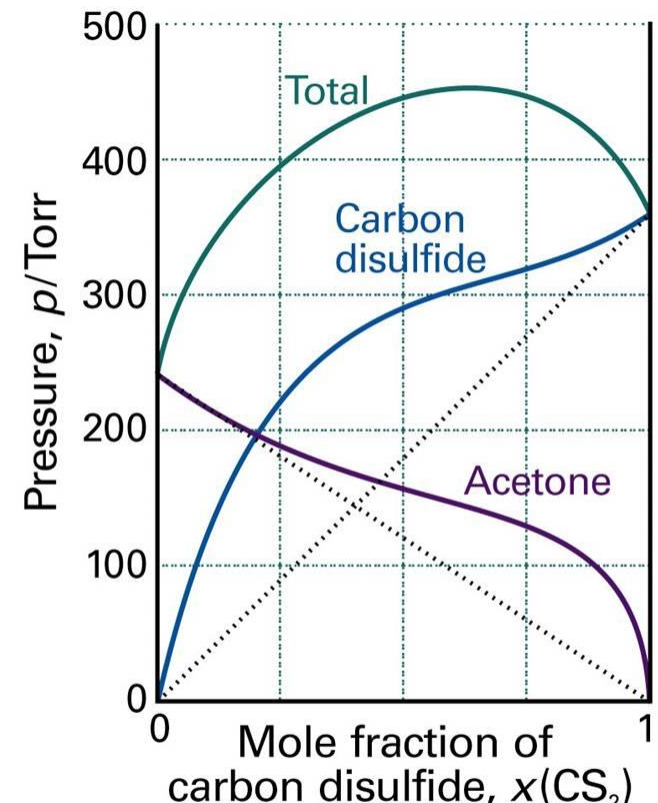
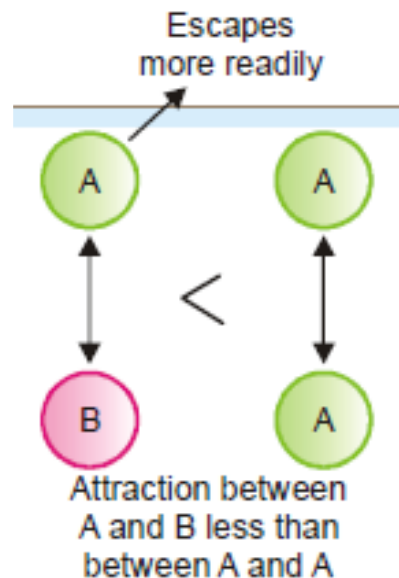
- je-li složení kapaliny dáno hodnotou x_A , je složení páry dáno hodnotou y_A

Odchylky od Raoultova zákona

- neideální chování kapalin
- **kladná odchylka** od Raoultova zákona

Tlak nad roztokem je větší než vypočtený z RZ (částice složek v roztoku se velmi málo ovlivňují; složky se snáze od sebe oddělují).

Nad roztokem je větší tenze par, k varu směsi dojde při nižší teplotě.

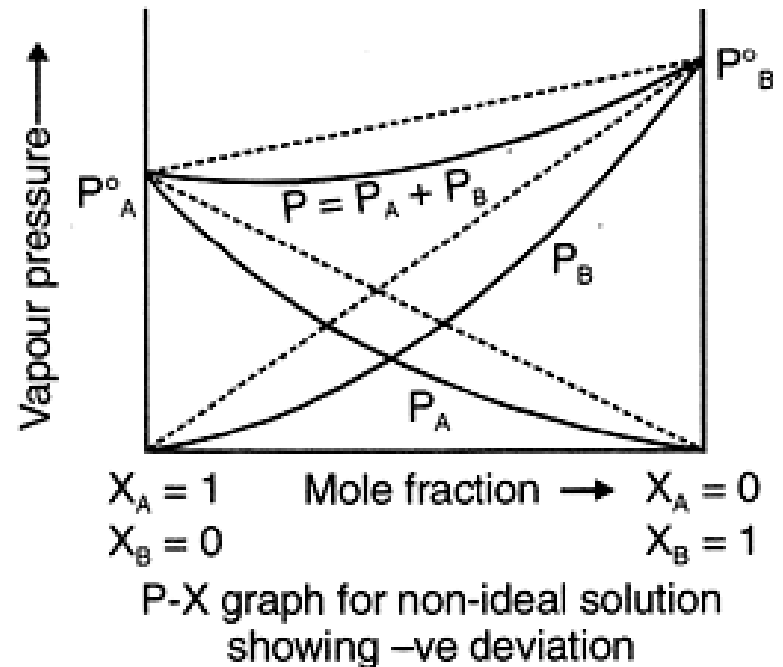
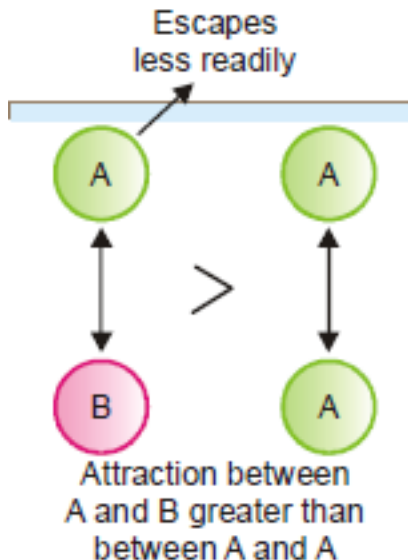


Odchylky od Raoultova zákona

- neideální chování kapalin
- **záporná odchylka** od Raoultova zákona

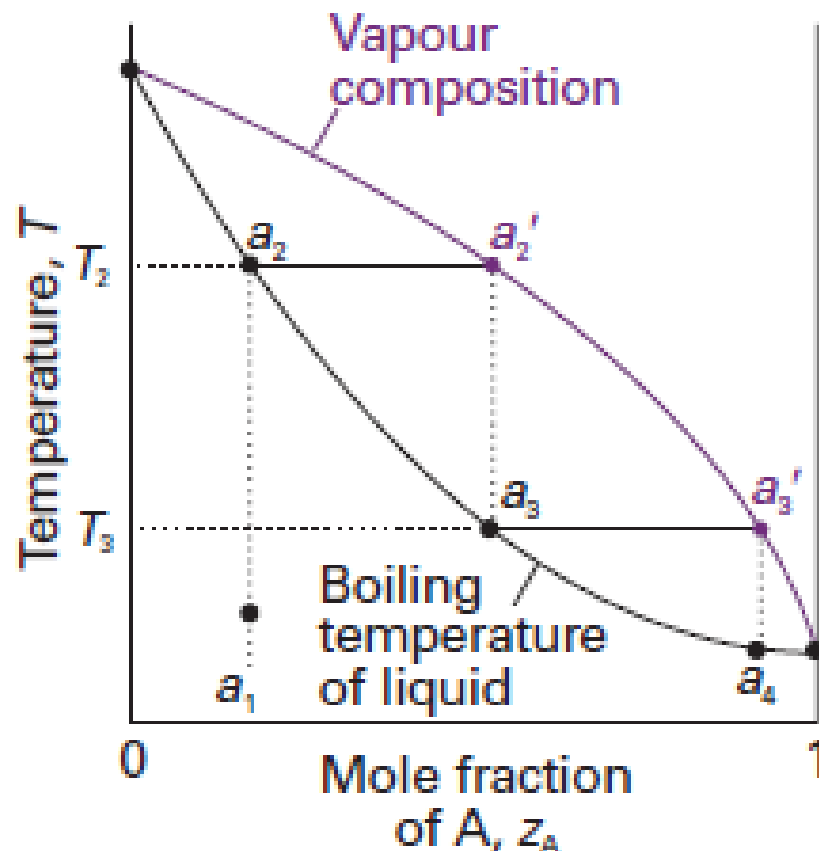
Tlak nad roztokem je menší než vypočtený z RZ (částice složek v roztoku se ovlivňují; složky se hůře od sebe oddělují).

Nad roztokem je menší tenze par, k varu směsi dojde při vyšší teplotě.



Fázové diagramy (izobarické)

- závislost teploty varu jednotlivých fází na jejich složení (při konstantním tlaku)
- na osu x se vynáší složení pomocí molárních zlomků jednotlivých složek a na osu y teplotu



Fázový diagram
ideální směsi (platí RZ)

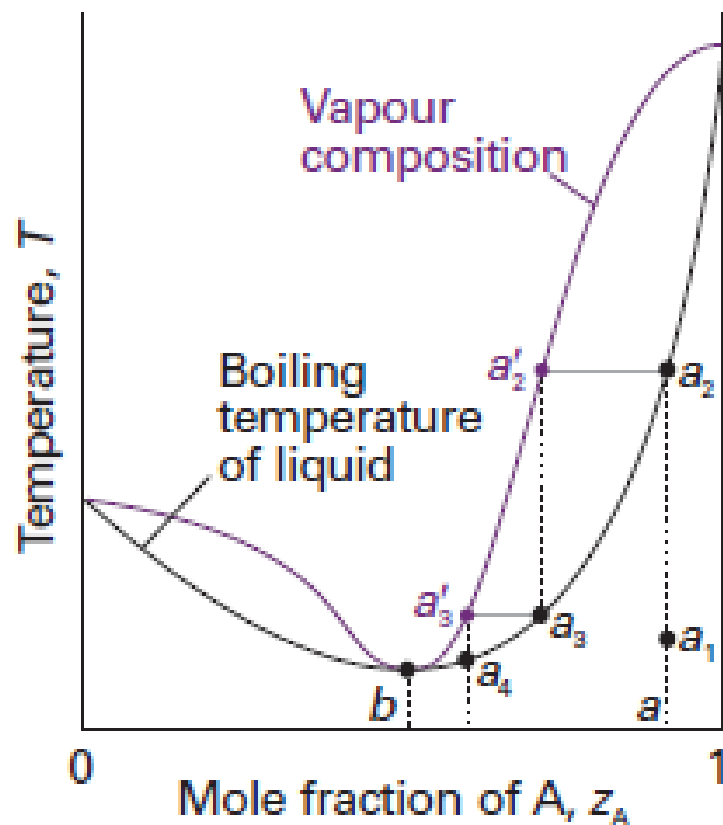
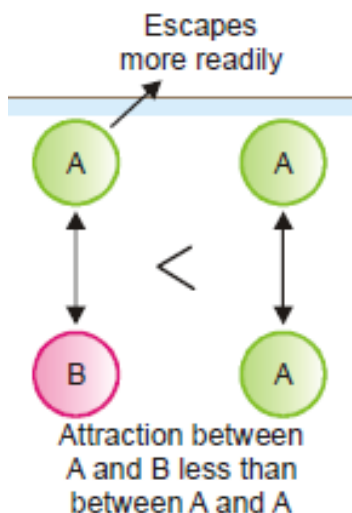
Odchylky od Raoultova zákona

- **kladná odchylka** od Raoultova zákona

Nad roztokem je větší tenze par, k varu směsi dojde při nižší teplotě.

Směsi nelze úplně oddělit destilací - azeotrop

První frakce s nejnižší teplotou varu bude mít konstantní složení.



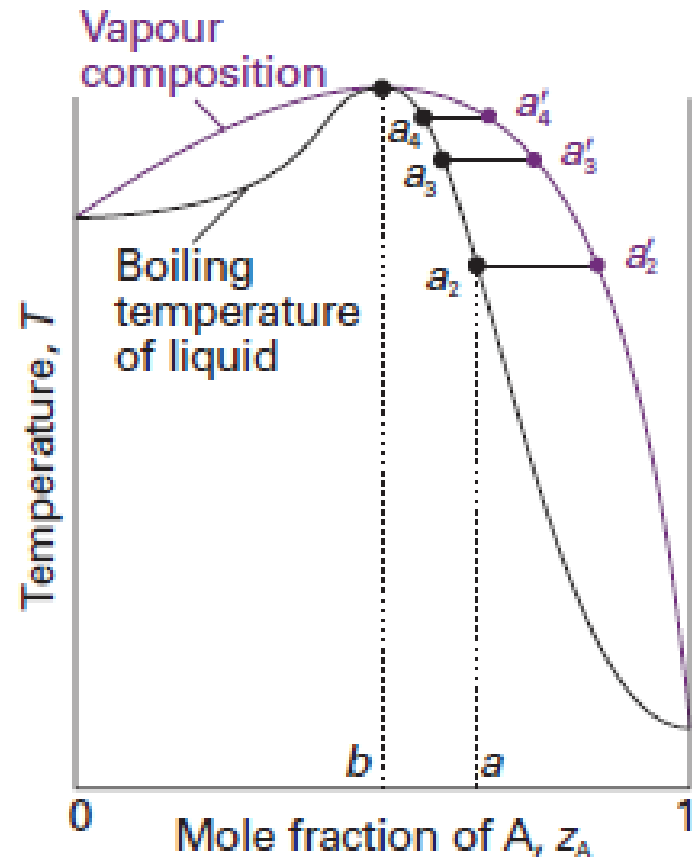
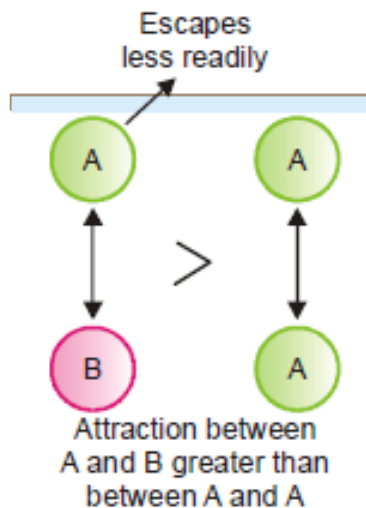
Odchylky od Raoultova zákona

- **záporná odchylka** od Raoultova zákona

Nad roztokem je menší tenze par, k varu směsi dojde při vyšší teplotě.

Směsi nelze úplně oddělit destilací - azeotrop

Poslední frakce s nejvyšší teplotou vaření bude mít konstantní složení.



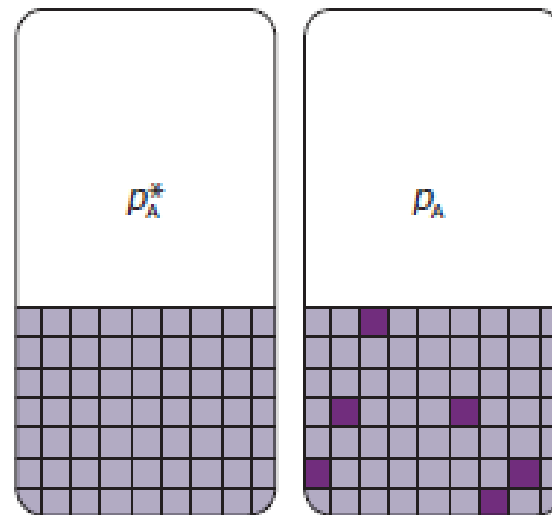
Vliv obsahu netěkavé látky na tlak par a teplotu varu

Koligativní vlastnosti (zředěné roztoky netěkavých látek):

- snížení tenze par (Raoultův zákon)
- **zvýšení teploty varu**
- snížení teploty tuhnutí
- osmotický tlak

$$p_A = x_A \cdot p_A^*$$

$$p_A < p_A^*$$



Ebulioskopie – stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky z rozdílu teplot varu

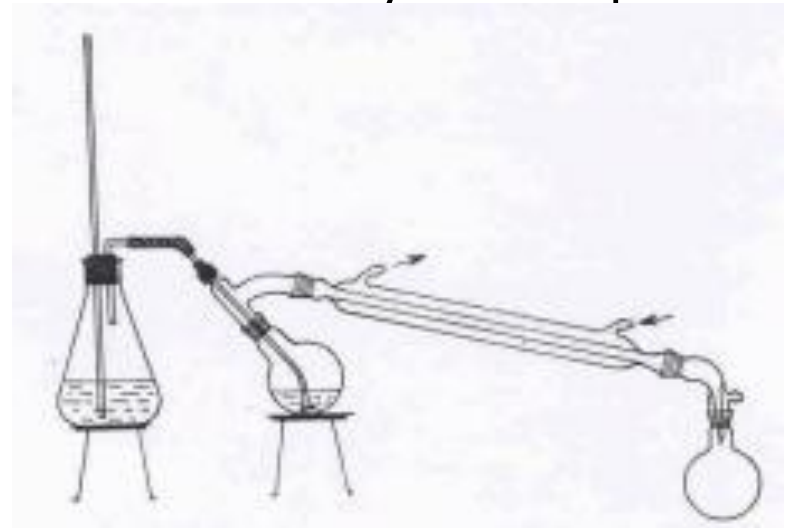
$$\Delta T = T_{v, \text{roztok}} - T_{v, \text{rozpouštědlo}} = K_E \cdot i \cdot m_{\text{rozpuštěná látka}} / M_{\text{rozpuštěná látka}} \cdot m_{\text{rozpouštědlo}}$$

K_E – ebulioskopická konstanta, i – van't Hoffův faktor (skutečný počet částic v roztoku po disociaci)

Nemísitelné kapaliny

$p = p_A + p_B$ **Daltonův zákon**

- nasycený roztok kapaliny A v kapalině B a naopak
- celkový tlak nad roztokem je roven u nemísitelných kapalin součtu tlaků par nad jejich čistými roztoky
- jestliže se celkový tlak par nad roztokem (p) vyrovná okolnímu tlaku, dojde k varu
- směs (nasycený roztok) vře při nižší teplotě než jednotlivé složky
- **destilace s vodní parou** (destilace labilních látek s vysokou teplotou varu)



Dvousložkové soustavy

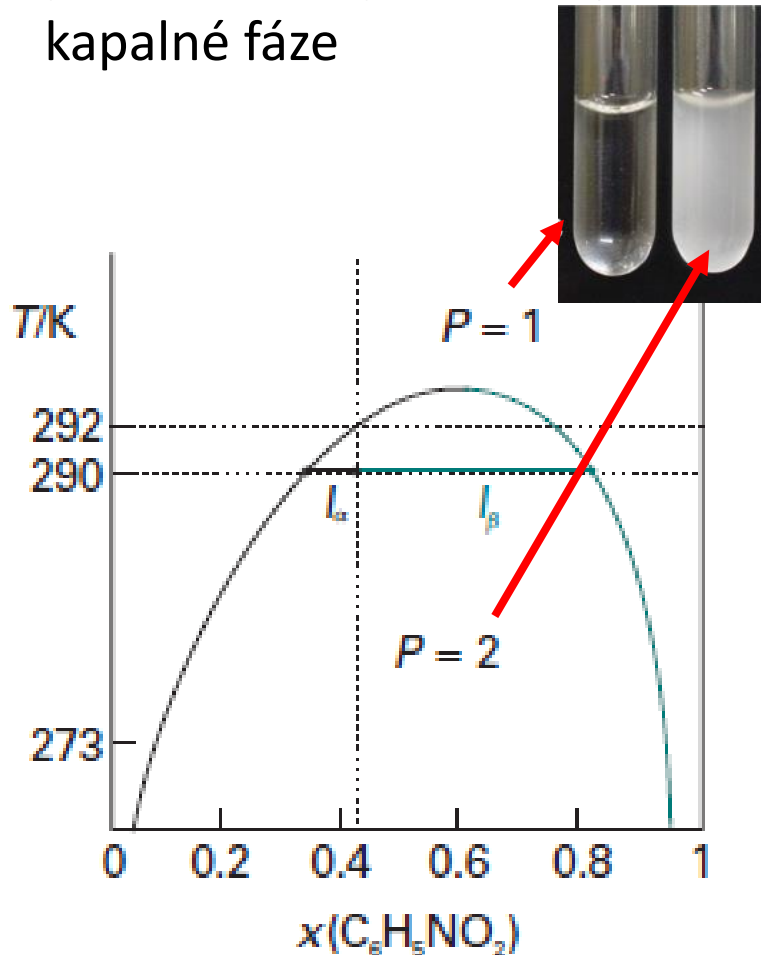
Pro dvousložkovou soustavu mohou nastat tyto případy:

- 1) rovnováha kapalina - plyn
- 2) rovnováha kapalina - pára
- 3) rovnováha kapalina - kapalina
- 4) rovnováha kapalina - pevná fáze
- 5) rovnováha plyn - pevná fáze

Dvousložkové soustavy: kapalina - kapalina

Fázové diagramy omezeně mísitelných kapalin

- při mísení kapalin (jejichž vzájemná rozpustnost je omezená) se po překročení rozpustnosti jedné kapaliny v druhé vytvoří dvě oddělené kapalné fáze



- látková množství jednotlivých koexistujících fází lze vyjádřit pomocí **pákového pravidla**

$$\frac{n_\alpha}{n_\beta} = \frac{l_\beta}{l_\alpha} = \frac{(x_\beta - x)}{(x - x_\alpha)}$$

x – molární zlomek dané složky v celém roztoku

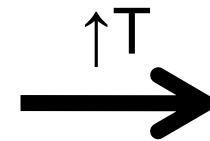
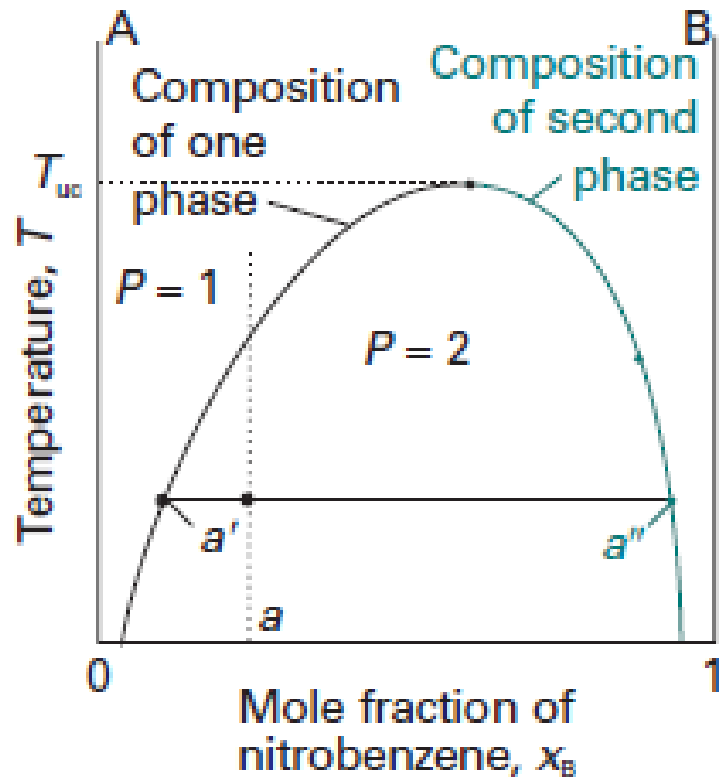
x_α – molární zlomek dané složky v první fázi

x_β – molární zlomek dané složky v druhé fázi

Kritická rozpouštěcí teplota

- teplota při které dochází ke vzniku/vymizení druhé fáze

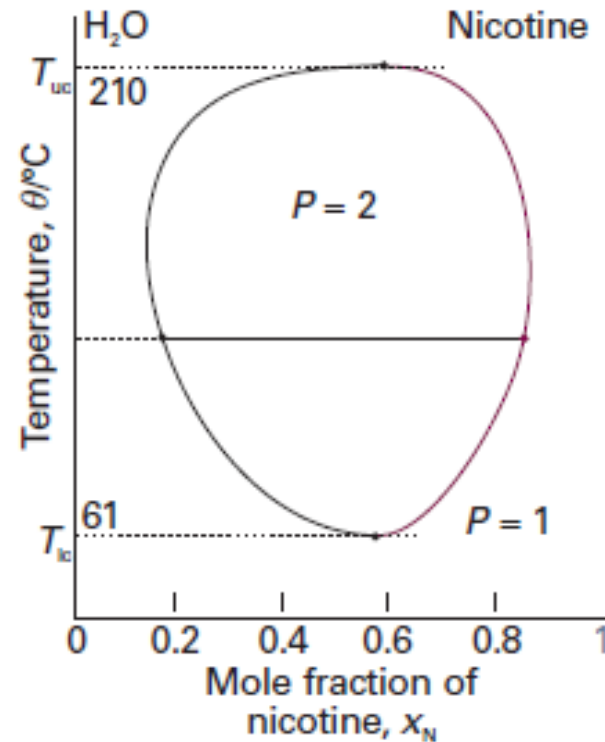
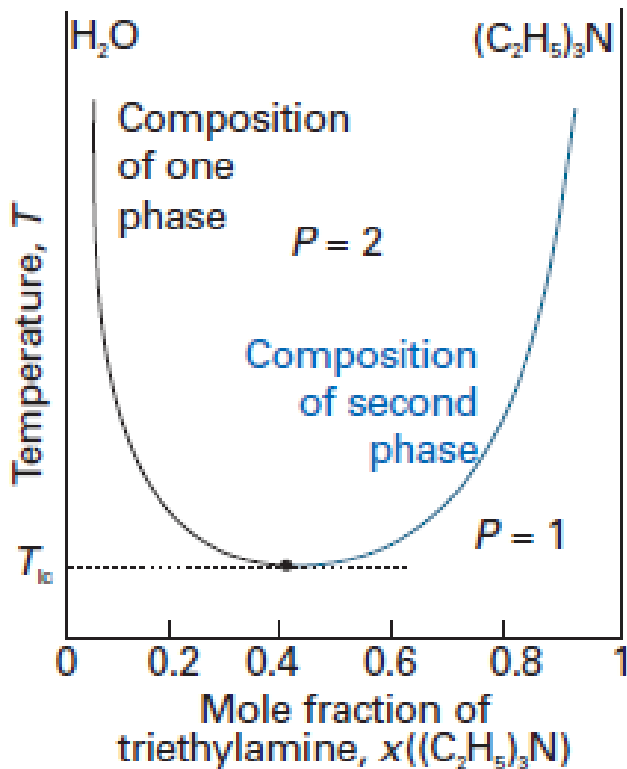
Systémy s horní kritickou rozpouštěcí teplotou



Kritická rozpouštěcí teplota

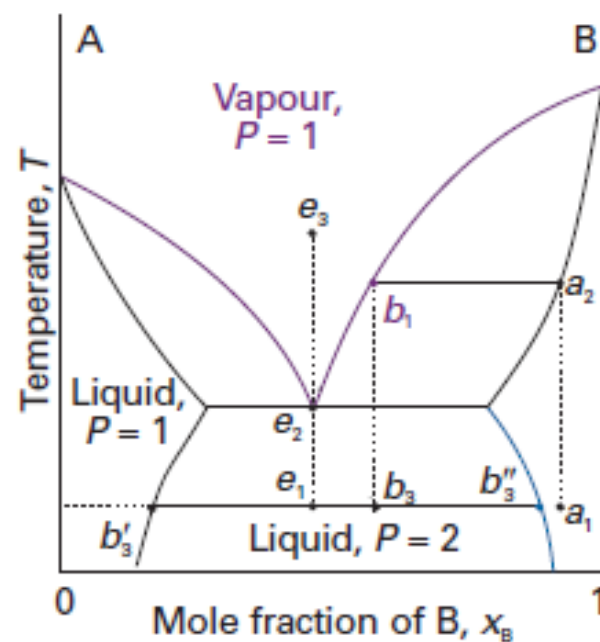
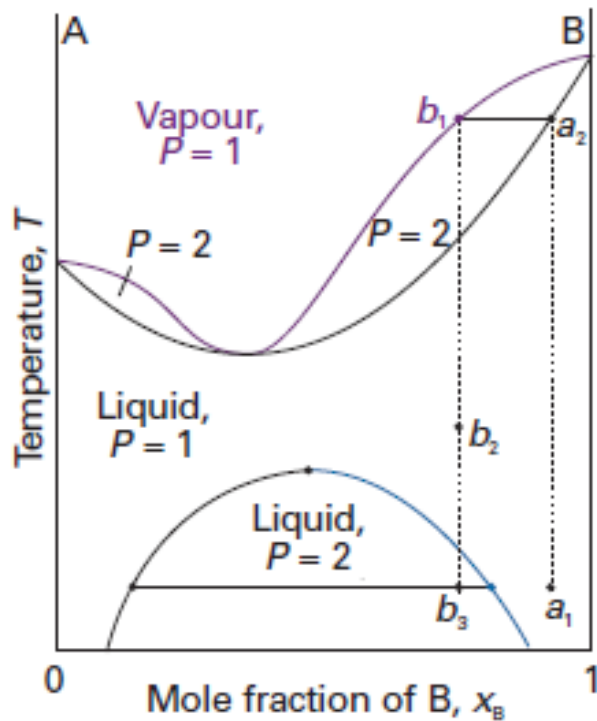
Systemy s dolní kritickou rozpouštěcí teplotou

Systemy s dolní i horní kritickou rozpouštěcí teplotou



Destilace omezeně mísitelných kapalin

- obvykle vznik azeotropní směsi s minimem teploty varu (složky směsi mají tendenci se sami oddělovat)
- dvě možnosti: a) kapaliny se stanou úplně mísitelné před dosažením teploty varu
b) k varu dojde před dosažením úplného mísení



Dvousložkové soustavy

Pro dvousložkovou soustavu mohou nastat tyto případy:

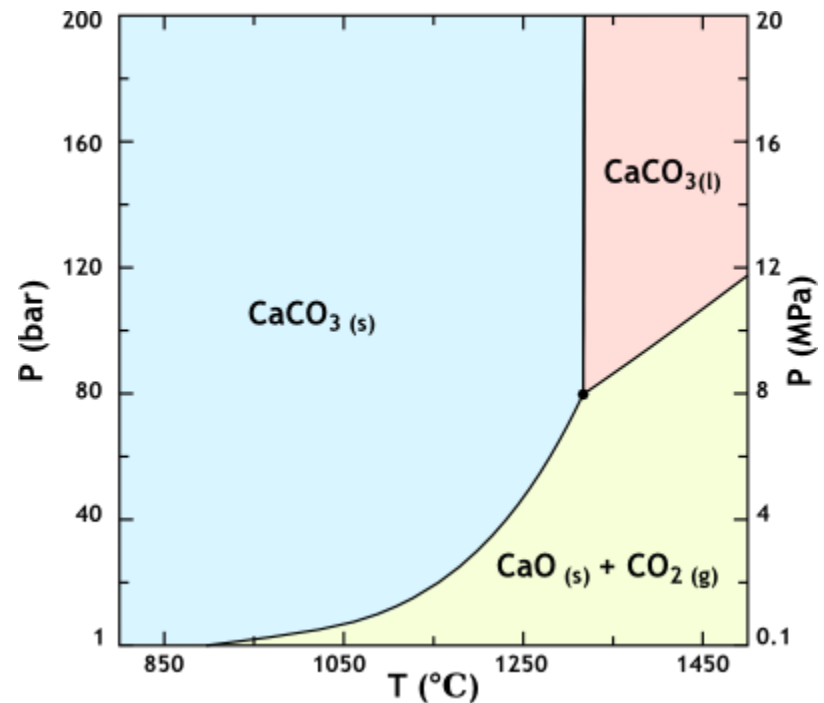
- 1) rovnováha kapalina - plyn
- 2) rovnováha kapalina - pára
- 3) rovnováha kapalina - kapalina
- 4) rovnováha kapalina - pevná fáze
- 5) rovnováha plyn - pevná fáze

Dvousložkové soustavy: plyn – pevná fáze

Nejčastěji se vyskytují u termicky disociujících látek a hydrátů (solvátů) – pseudopolymorfismus.

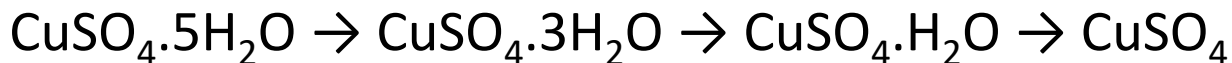
1 . Termicky disociující látky

$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ jednotlivé fáze jsou čisté složky (3 fáze),
proměnnými jsou tlak a teplota



Dvousložkové soustavy: plyn – pevná fáze

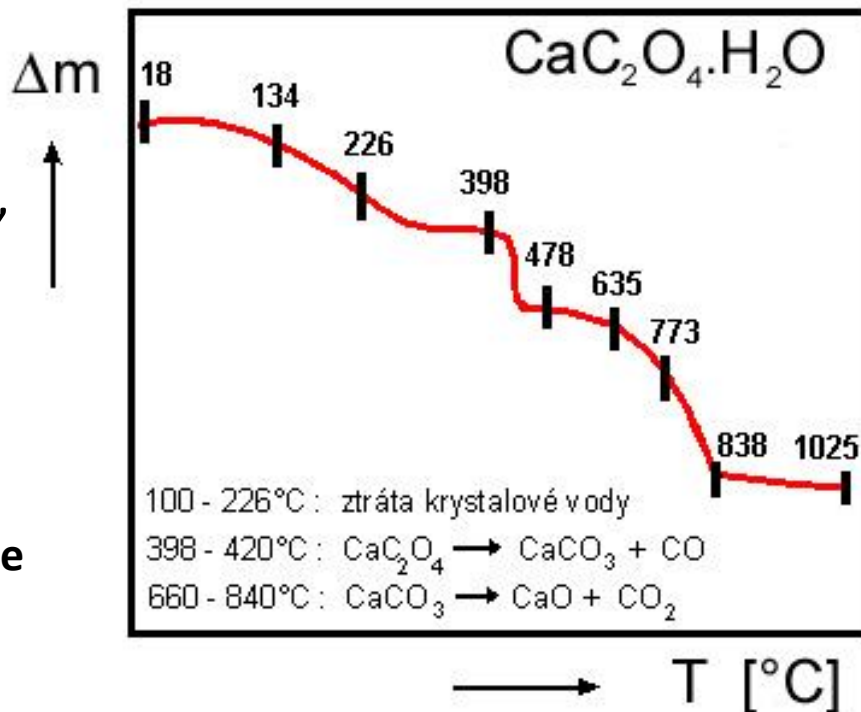
2. Hydráty (solváty)



Pseudopolymorfie: Krystaly látky s obsahem molekul rozpouštědla (hydráty pokud je rozpouštědlem voda; solváty pro jiná rozpouštědla).

Pseudopolymorfie léčiv: liší se rozpustností, rychlostí vstřebávání, stabilitou – **nutno kontrolovat!**

Termogravimetrie

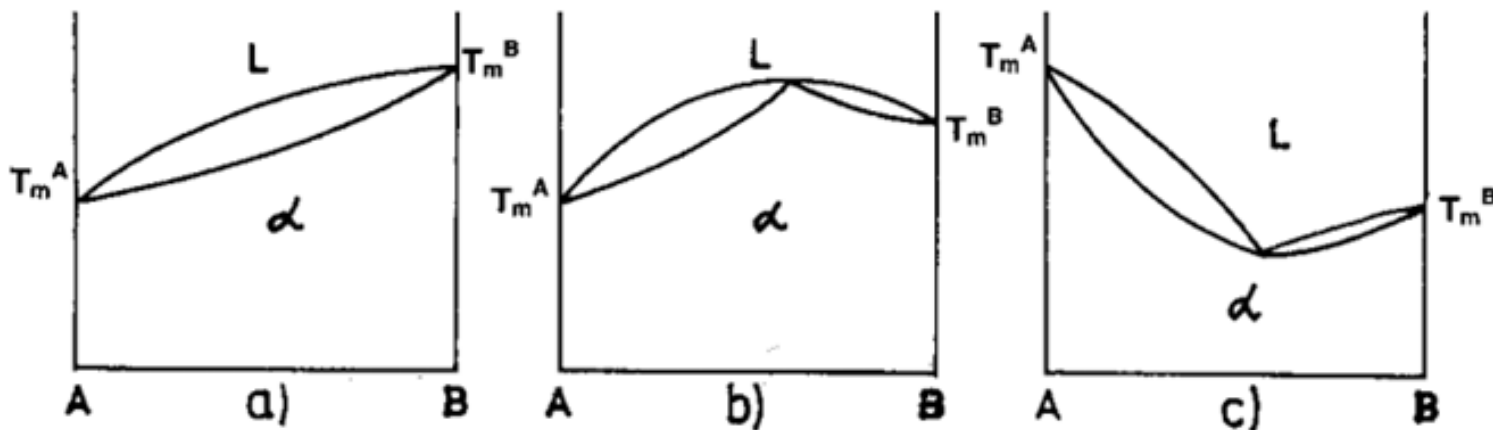


Dvousložkové soustavy: kapalina – pevná fáze

- příkladem je **nasycený roztok** nebo **tuhé roztoky**
- vliv tlaku minimální, nemusíme uvažovat existenci plynné fáze

Tuhé roztoky

Skládají se ze dvou nebo více složek. Složky jsou mísitelné v kapalně i pevné fázi (tvoří homogenní jednofázový systém)



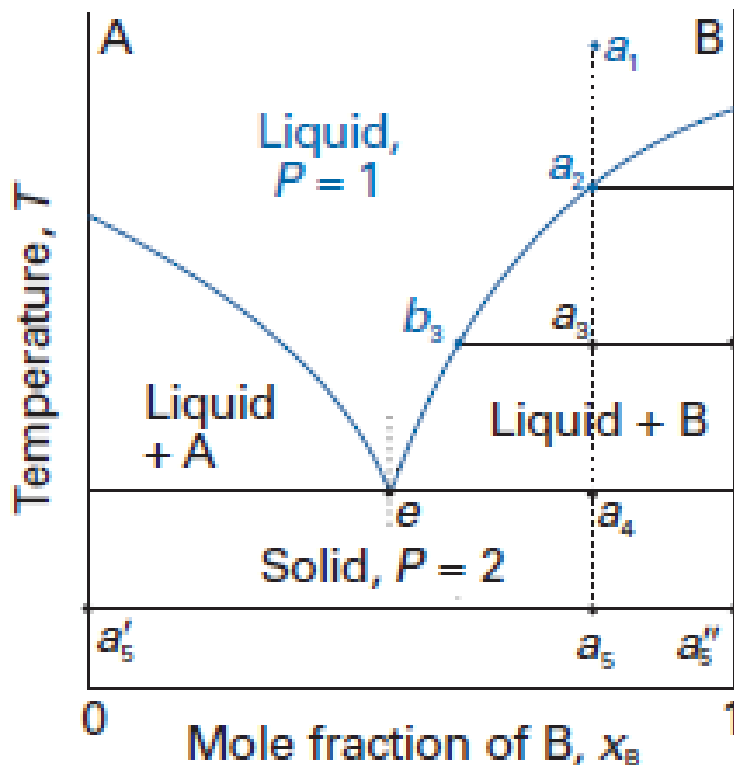
- Ideální chování
- Neideální chování (fázový diagram s maximem teploty tání)
- Neideální chování (fázový diagram s minimem teploty tání)

Dvousložkové soustavy: kapalina – pevná fáze

Eutektické směsi

Složky jsou mísitelné v kapalně fázi a nemísitelné v pevné fázi. Teplota tuhnutí směsi:

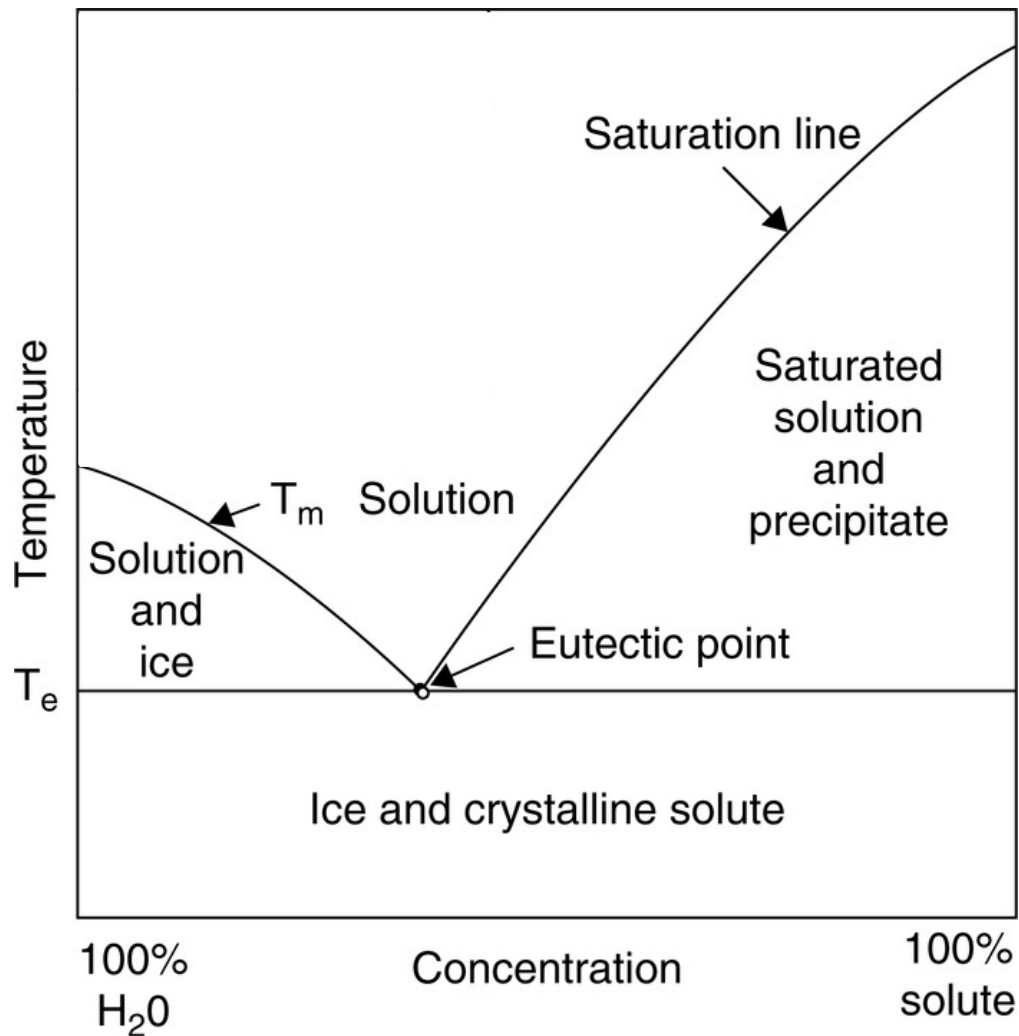
- A) nezávisí na koncentraci složek;
- B) může být nižší než teplota tuhnutí jednotlivých látek.



- $a_1 - a_2$; látka B začne vypadávat z roztoku
- $a_2 - a_3$; množství pevné fáze se zvyšuje, b_3 udává složení kapalně fáze (relativní množství pevné a kapalně fáze odpovídá pákovému pravidlu)
- $a_3 - a_4$; kapalně fáze začíná tuhnout, její složení udává bod e (eutektické bod) – nasyceně roztok.
- a_5 – v soustavě jsou 2 samostatné tuhé fáze

Dvousložkové soustavy: kapalina – pevná fáze

Příkladem je nasycený roztok NaCl ve vodě (eutektická směs).



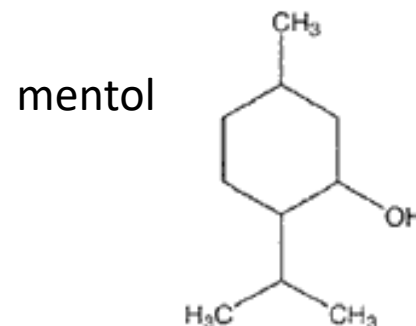
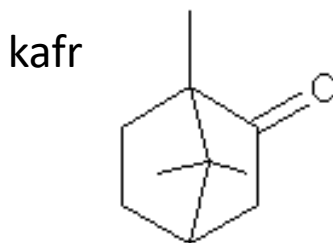
Dvousložkové soustavy: kapalina – pevná fáze

Příklady – příprava lékových forem

1. **Zásypy**, které obsahují látky tvořící eutektické směsi (vznik kapalně fáze nežádoucí)

Směs pevných látek, které při smíchání zkapalní. Teploty tání mnoha eutektických směsí jsou menší než teplota místnosti.

Mísení složek tvořící eutektickou směs odděleně (např. mentol a kafr). Mentol a kafr se mísí odděleně s dalšími pomocnými látkami.



2. **Topické přípravky** - zprostředkované rozpouštění

Látky tvořící eutektickou směs se mísí, až vytvoří kapalnou fázi (pevně fáze nevhodná pro topické použití – abrazivní). Ta se promíchá s dalšími pomocnými látkami (kapalná fáze se lépe zapracuje do lékové formy).

Vliv obsahu netěkavé látky na teplotu tuhnutí

Koligativní vlastnosti:

- snížení tenze par (Raoultův zákon)
- zvýšení teploty varu
- **snížení teploty tuhnutí**
- osmotický tlak

Kryoskopie – **stanovení molární hmotnosti** rozpuštěné látky z rozdílu teplot tání, **stanovení osmolality** (při biochemickém vyšetření krevního séra, moči) a **výpočty izotonizace** .

$$\Delta T = K_K \cdot i \cdot m_{\text{rozpuštěná látka}} / M_{\text{rozpuštěná látka}} \cdot m_{\text{rozpouštědlo}}$$

Odvození:

$$dp / dT = \Delta H_m p / RT^2 \quad \text{Clausiova-Clapeyronova rovnice}$$

$$\frac{\Delta p_A}{\Delta T} = \frac{\Delta H_m}{RT} \cdot \frac{p_A^0}{T}$$

Zjednodušení:

velmi nízké koncentrace rozpuštěné látky: $dp \approx \Delta p$
malé změny teploty tání: $dT \approx \Delta T$

Vliv obsahu netěkavé látky na teplotu tuhnutí

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_m} \cdot \frac{\Delta p_A}{p_A^0} \quad \frac{\Delta p_A}{p_A^0} = \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = 1 - \frac{p_A}{p_A^0} = 1 - x_A = x_B$$

x_B - molární zlomek rozpuštěné látky

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_A} \quad n_B \ll n_A \quad x_B = \frac{n_B}{n_A}$$

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_m} \cdot \frac{M_A n_B}{m_A} = K_K \cdot \frac{n_B}{m_A} \cdot i$$

c_{solute}

$$c_{solute} \text{ (mol / kg)} = \frac{n_{solute}}{m_{solvent}} = \frac{m_{solute} / M_{solute}}{m_{solvent}} = \frac{c'_{solute} \text{ (g / kg)}}{M_{solute}}$$

Stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky:

$$M_{solute} = \frac{c'_{solute} \text{ (g / kg)}}{\Delta T} K_K i$$

Výpočet izotonizace

Jak se sníží teplota tuhnutí (ΔT_f) 100 g izotonického roztoku NaCl ve vodě?

$$m(\text{NaCl}) = 0,817 \text{ g}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ g}$$

$$M(\text{NaCl}) = 58,45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K_K(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \text{ K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{solute}} = \frac{c'_{\text{solute}} (\text{g} / \text{kg})}{\Delta T_f} K_K i$$

$$\Delta T_f = \frac{c'_{\text{solute}} (\text{g} / \text{kg})}{M_{\text{solute}}} K_K i$$

$$\Delta T_f = \frac{g_{\text{solute}}}{M_{\text{solute}} \times \text{kg}_{\text{solvent}}} K_K i$$

$$\Delta T_f = \frac{0.817}{58.45 \times 0.1} 1.86 \times 2$$

$$\Delta T_f = 0.52$$

ΔT izotonického roztoku = 0,52

Výpočet izotonizace

Kolik gramů NaCl je potřeba pro izotonizaci 1 kg 0.125 % roztoku CaCl₂.

$$M(\text{CaCl}_2) = 110.98 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{NaCl}) = 58.45 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$K_f (\text{H}_2\text{O}) = 1.86 \text{ K.kg.mol}^{-1}$$

1 kg 0.125 % roztoku CaCl₂ obsahuje 1.25 g CaCl₂.

$$100\% \dots\dots\dots 1 \text{ kg}$$

$$0.125\% \dots\dots\dots x \text{ kg}$$

$$x = 0.125/100 \times 1 = 0.00125 \text{ kg} \times 1000 = 1.25 \text{ g}$$

Snížení teploty tuhnutí (ΔT_f) izotonického roztoku je 0.52.

Snížení teploty tuhnutí roztoku CaCl₂ je:

$$\Delta T_f = \frac{g_{\text{solute}}}{M_{\text{solute}} \times kg_{\text{solvent}}} K_f i \quad \Delta T_f = \frac{1.25}{110.98 \times (1 - 0.00125)} 1.86 \times 3 = 0.0629$$

Snížení teploty tuhnutí roztoku CaCl₂ je 0.0629.

Pro přípravu izotonického roztoku potřebujeme snížit teplotu tuhnutí ještě o 0.4571 (0.52 – 0.0629 = 0.4571).

Otázka nyní zní, kolik gramů NaCl je potřeba přidat k 1 kg 0.125 % roztoku CaCl₂ pro snížení teploty tuhnutí o 0.4571?

$$\Delta T_f = \frac{g_{solute}}{M_{solute} \times kg_{solvent}} K_K i$$

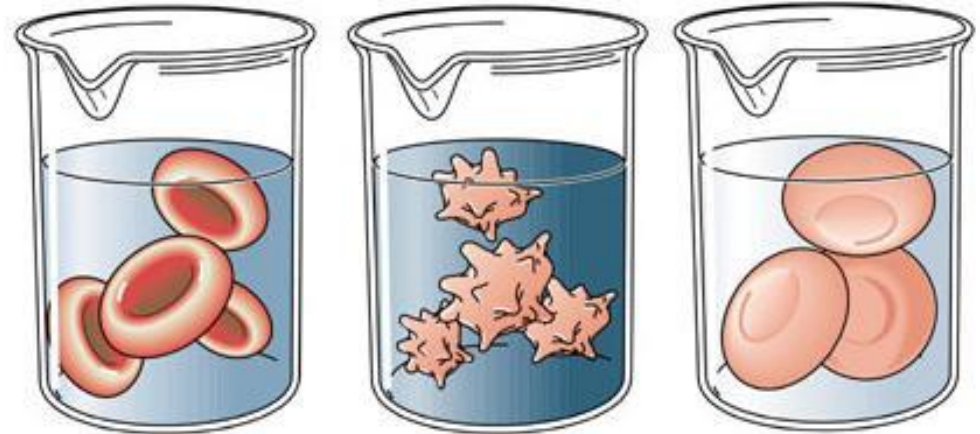
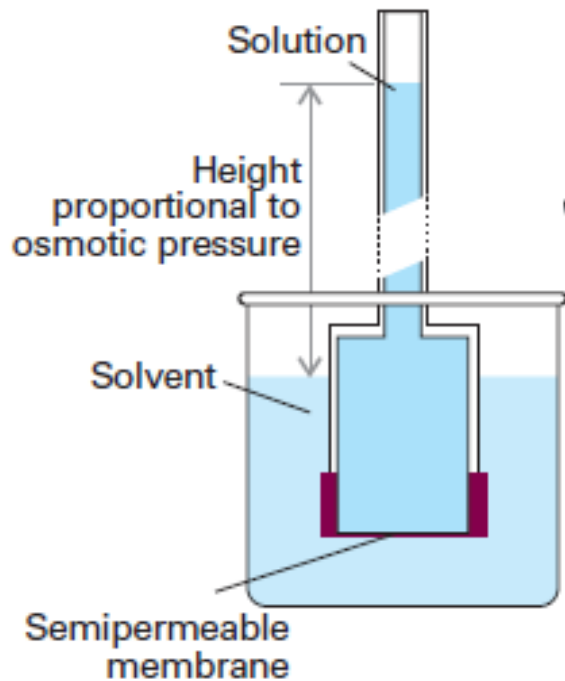
$$0.4571 = \frac{g_{solute}}{58.45 \times (1 - 0.00125)} 1.86 \times 2$$

$$g_{solute} = 7.17$$

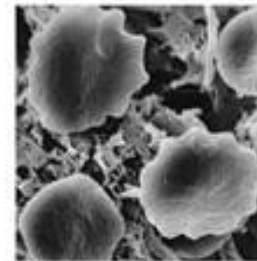
Pro izotonizaci 1 kg 0.125 % roztoku CaCl₂ je potřeba přidat 7.17 g NaCl.

Vliv obsahu netěkavé látky na teplotu tuhnutí

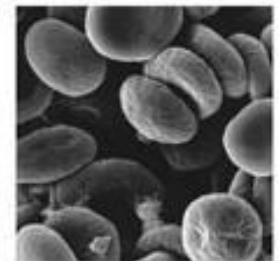
Osmotický tlak: vyšetření osmolality se provádí nejčastěji pomocí kryoskopie.



A.
Isotonic solution
(equal concentration
of ions in solution
and cell)



B.
Hypertonic solution
(higher concentration
of ions in solution
than in cell)



C.
Hypotonic solution
(lower concentration
of ions in solution
than in cell)

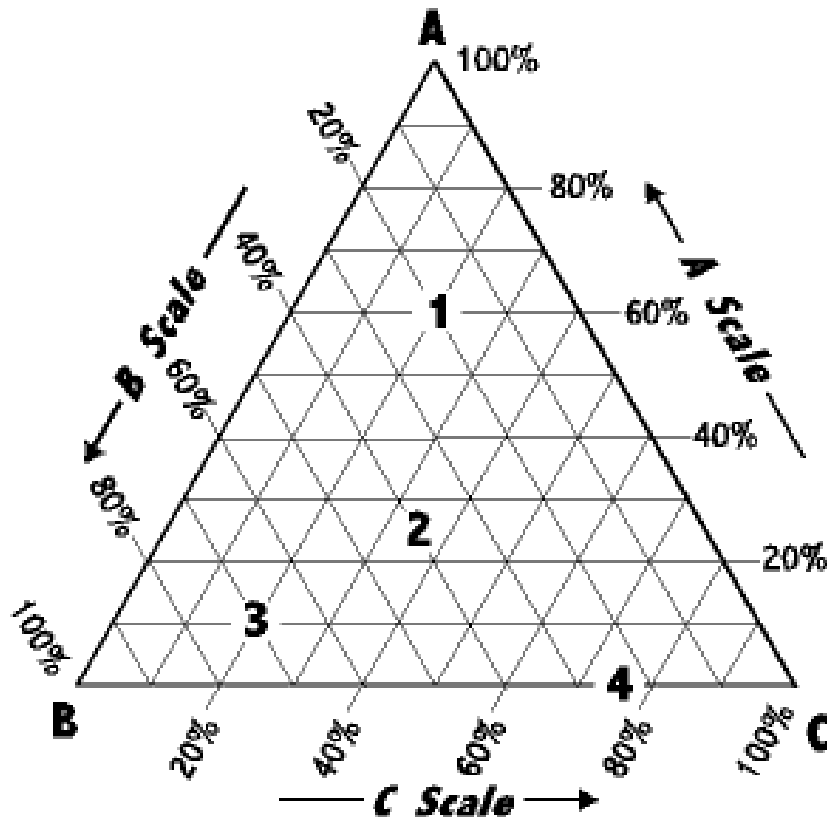
van't Hoffova rovnice

$$\pi = iRTc$$

i – korekce na počet částic (disociace)

Třísložkové soustavy

- Gibbsův zákon fází $v = 5 - f$ (trojsložková soustava může mít až 4 stupně volnosti – fázové diagramy čtyřrozměrné, a proto se zjednodušují na plošné za předpokladu konstantní teploty a tlaku)
- rovnováhy kapalina–kapalina při posuzování a vyhodnocování extrakce určité látky ze směsi pomocí vhodného rozpouštědla nebo soustava tří kapalin



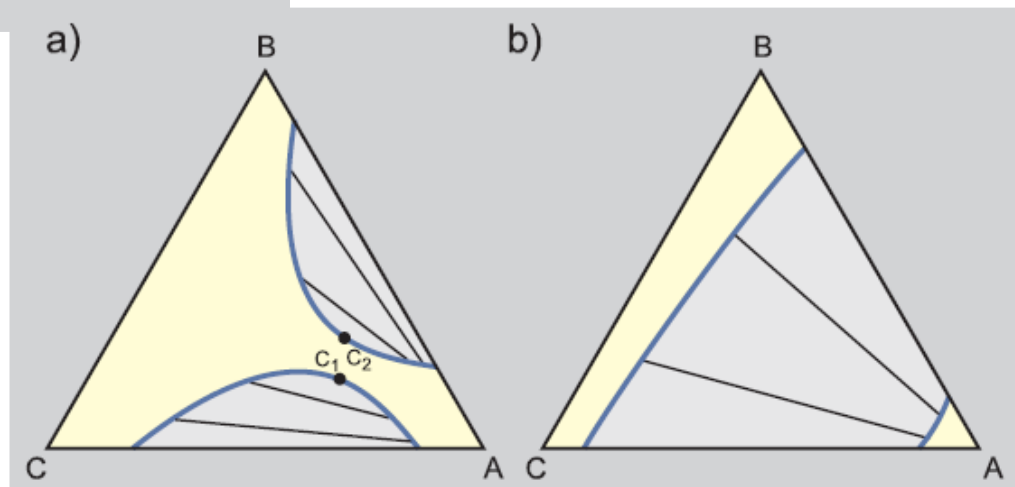
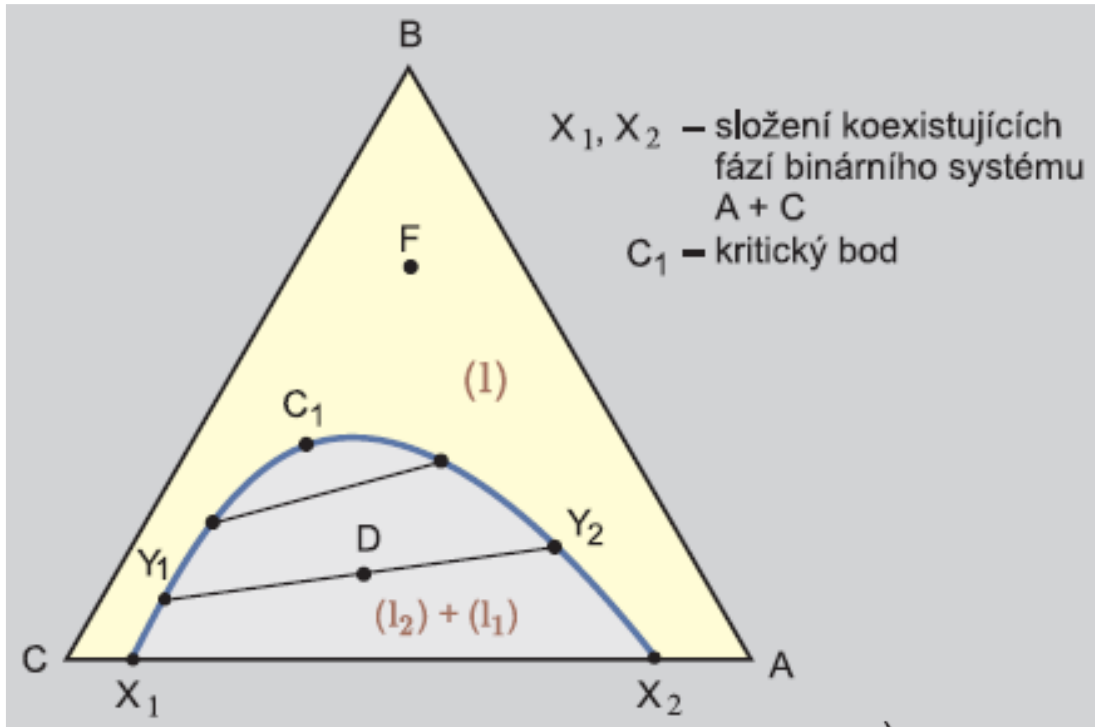
$$X_A + X_B + X_C = 1$$

vrcholy trojúhelníka odpovídají jedné čisté složce

body na stranách trojúhelníka určují složení dvousložkové soustavy skládající se ze složek, jejichž vrcholy jsou na koncích této úsečky ($k = 2$)

body uvnitř trojúhelníku vymezují složení ternární soustavy za konstantního tlaku a teploty ($k = 3$)

Omezeně mísitelné složky



Rozdělovací rovnováha

- soustava dvou nemísitelných kapalin a třetí složky, která se v nich rozpouští
- koncentrace třetí složky v jedné kapalně fázi určuje její koncentraci ve druhé kapalně fázi (za dané teploty a tlaku)

Ve stavu rovnováhy musí pro přidávanou třetí složku platit rovnost jejího chemického potenciálu v obou dvou fázích:

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$\mu^{\circ I} + R T \ln a^I = \mu^{\circ II} + R T \ln a^{II}$$

$$\mu^{\circ I} - \mu^{\circ II} = R T \ln a^{II} - R T \ln a^I$$

$$\mu^{\circ II} - \mu^{\circ I} = R T \ln a^I - R T \ln a^{II}$$

$$\mu^{\circ II} - \mu^{\circ I} = R T (\ln a^I - \ln a^{II})$$

$$\mu^{\circ II} - \mu^{\circ I} = R T \ln a^I / a^{II}$$

$$\ln (a^I / a^{II}) = (\mu^{\circ II} - \mu^{\circ I}) / R T$$

$$a^I / a^{II} = e^{(\mu^{\circ II} - \mu^{\circ I}) / R T}$$

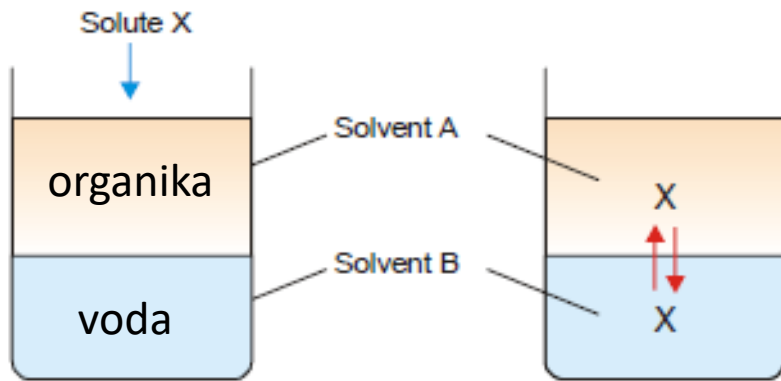
Rozdělovací rovnováha

$$a^I / a^{II} = P$$

P – rozdělovací koeficient látky při dané T

$$C_{\text{org.}} / C_{\text{voda}} = P$$

Nernstův rozdělovací zákon



Platnost Nernstova zákona:

1. T, p = konst.
2. zředěné roztoky
3. rovnovážné podmínky
4. nemísitelná rozpouštědla
5. neměnný charakter molekul (neprobíhá disociace ani asociace)

Aplikace:

- **extrakce a čištění přírodních látek**
- **simulace vstřebávání léčiva** (stanovení lipofility léčiva)

rozdělovací koeficient P: Optimum $P = 100 - 1000$ ($\log P = 2 - 3$)

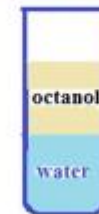
$\log P > 3 \rightarrow$ **kumulace v těle**

$\log P < 2 \rightarrow$ **rychlá eliminace**

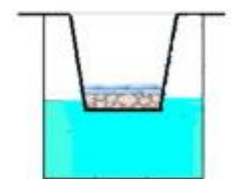
SOLUBILITY



DISTRIBUTION



MEMBRANE PERMEABILITY



Rozdělovací rovnováha

- poměr $c_{\text{org.}} / c_{\text{voda}}$ je konstantní jestliže látka je přítomna v rozpouštědlech jako jednoduché molekuly
- pokud dochází k **asociaci nebo disociaci**, poměr $c_{\text{org.}} / c_{\text{voda}}$ není konstantní a nazýváme ho dělicí poměr D

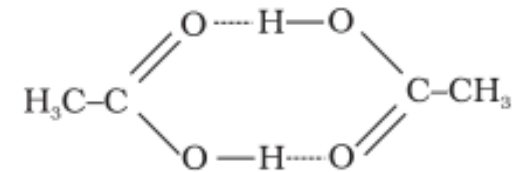
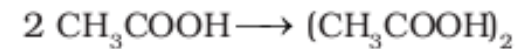
Rozdělovací koeficient $P = \frac{[HA]_o}{[HA]_w}$ zahrnuje pouze neasociovanou a nedisociovanou část molekuly

ASOCIACE

$n[HA]_o \rightleftharpoons [(HA)_n]_o$ n počet molekul tvořících asociát

Dělicí poměr: zahrnuje i asociovanou část molekuly

$$D = \frac{[HA]_o + [(HA)_n]_o}{[HA]_w}$$



DISOCIACE

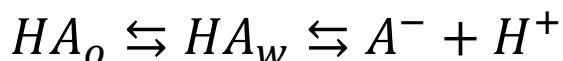
$HA_o \rightleftharpoons HA_w \rightleftharpoons A^- + H^+$

Dělicí poměr: zahrnuje i disociovanou část molekuly

$$D = \frac{[HA]_o}{[HA]_w + [A^-]_w}$$

Rozdělovací rovnováha

DISOCIACE – slabá kyselina



rozdělovací koeficient

$$P = \frac{[HA]_o}{[HA]_w}$$

dělicí poměr

$$D = \frac{[HA]_o}{[HA]_w + [A^-]_w}$$

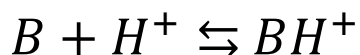
disociační konstanta

$$k_A = \frac{[H^+]_w \cdot [A^-]_w}{[HA]_w}$$

$$\frac{1}{D} = \frac{[HA]_w + [A^-]_w}{[HA]_o} \rightarrow \frac{1}{D} = \frac{1}{P} + \frac{[A^-]_w}{[HA]_o} \rightarrow \frac{1}{D} = \frac{1}{P} + \frac{k_A \cdot [HA]_w}{[H^+]_w \cdot [HA]_o}$$

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{P} + \frac{k_A}{[H^+]_w \cdot P} \rightarrow \frac{1}{D} = \frac{1}{P} \cdot \left(1 + \frac{k_A}{[H^+]_w} \right) \rightarrow P = D \cdot \left(1 + \frac{k_A}{[H^+]_w} \right)$$

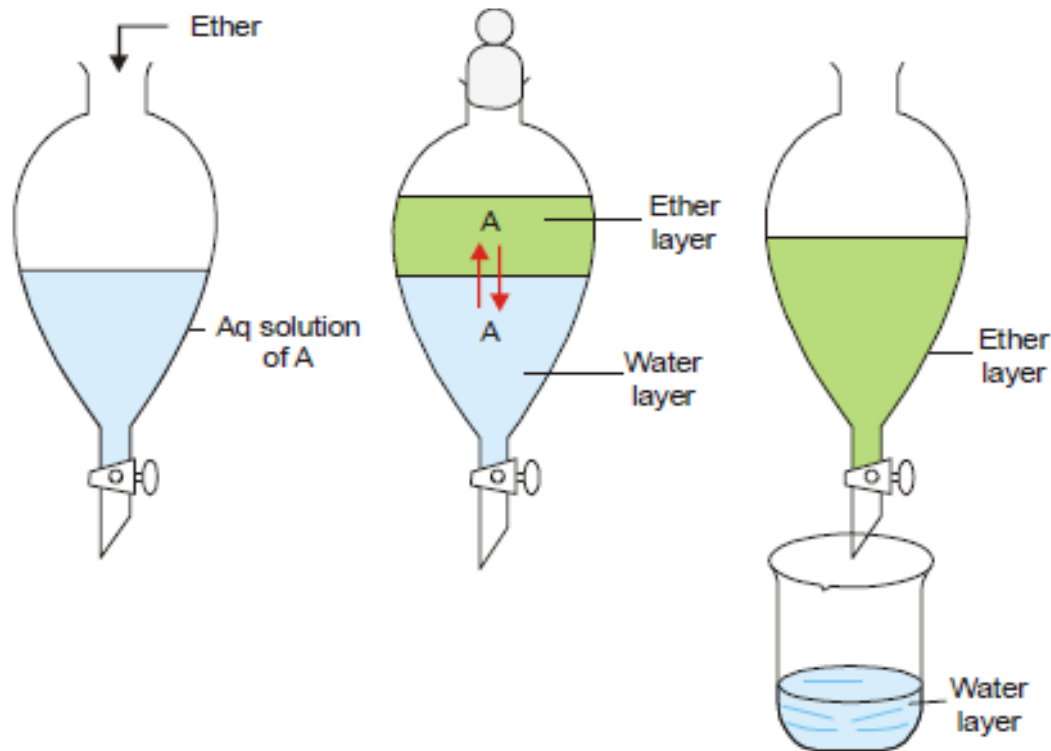
DISOCIACE – slabá base



$$P = D \cdot \left(1 + \frac{[H^+]_w}{k_A} \right)$$

Rozdělování mezi nemísitelná rozpouštědla

- rozdělovací rovnováhy je využíváno v extrakčních separačních metodách
- zvýšení koncentrace nebo odstranění nežádoucích příměsí
- obvykle voda a s ní nemísitelné organické rozpouštědlo



Stupeň extrakce (%)

$$E = \frac{100D}{D + \frac{V}{V_0}}$$

Rozdělování mezi nemísitelná rozpouštědla

VÍCENÁSObNÁ EXTRAKCE

Příklad: $D = 2$

$$V = V_0; \quad V/V_0 = 1$$

$$E = \frac{100 \cdot 2}{2+1} = 66,6 \%$$

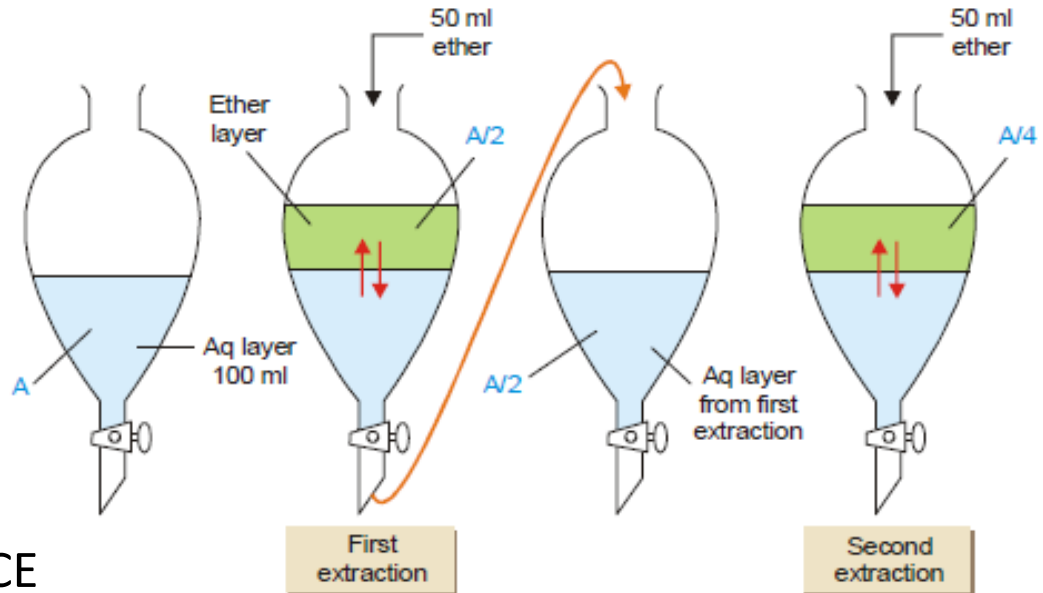
$$V_0 = \frac{1}{2} V; \quad V/V_0 = 2$$

$$E = \frac{100 \cdot 2}{2+2} = 50 \%$$

1. EXTRAKCE

2. EXTRAKCE (50 % ze zbytku po 1. extrakci = 25 %)

CELKEM 75 % po dvou následných extrakcích



Počet následných extrakcí (n) nutných k dosažení požadovaného stupně extrakce (E_n):

$$n = \frac{\log\left(\frac{100 - E_n}{100}\right)}{\log\left(\frac{100 - E}{100}\right)}$$

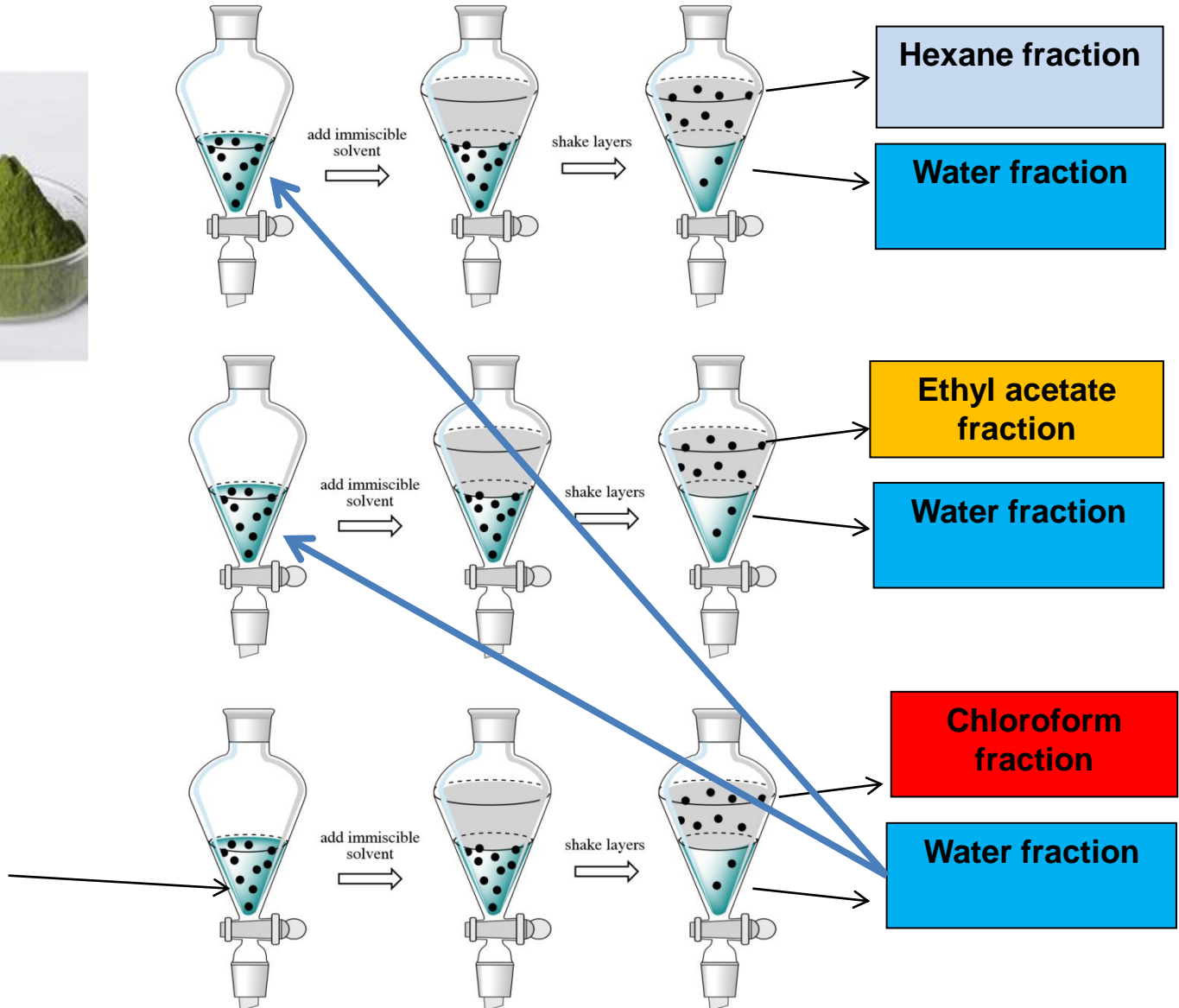
Vícenásobná extrakce (separace přírodních látek)

Každá organická fáze (frakce) obsahuje jiný typ přírodních látek (liší se polaritou).



Ethanolic extraction

Ethanolic extract



Rozdělování mezi nemísitelná rozpouštědla

Počet děliček nelze neomezeně rozšiřovat – jedno rozpouštědlo protéká trubicí v níž je na povrchu vhodného nosiče zakotveno druhé rozpouštědlo – princip **rozdělovací chromatografie**.

Selektivita extrakce

- účinnost vzájemného dělení látek je dána rozdíly v jejich dělicích poměrech

$$D_1 / D_2 = \alpha$$

α – separační faktor

- čím je separační faktor větší, tím lépe se látky oddělují
- dělicí poměry a tím i separační faktor nejčastěji ovlivňujeme změnou organického rozpouštědla, změnou pH (disociace), případně změnou teploty

