

# Termodynamika II

*I closed my eyes.*

*There was a sound like that of a gentle closing of a portal  
as big as the sky, the great door of heaven being closed softly.*

*It was a grand AH-WHOOM.*

*I opened my eyes-and all the sea was ice-nine.*

Kurt Vonnegut Jr.,  
Cat's Cradle, 1963

# 6.

**Koligativní vlastnosti,  
zvýšení bodu varu a  
snížení bodu tuhnutí,  
osmóza.**

**Fázová rovnováha v dvousložkových systémech,  
azeotropy,  
soustavy s chemickou reakcí.**

## KOLIGATIVNÍ VLASTNOSTI ROZTOKŮ

(„colligó“ – sbírat, shromažďovat)

$$dG = -SdT + Vdp \rightarrow d\mu = -S_m dT + V_m dp \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m$$

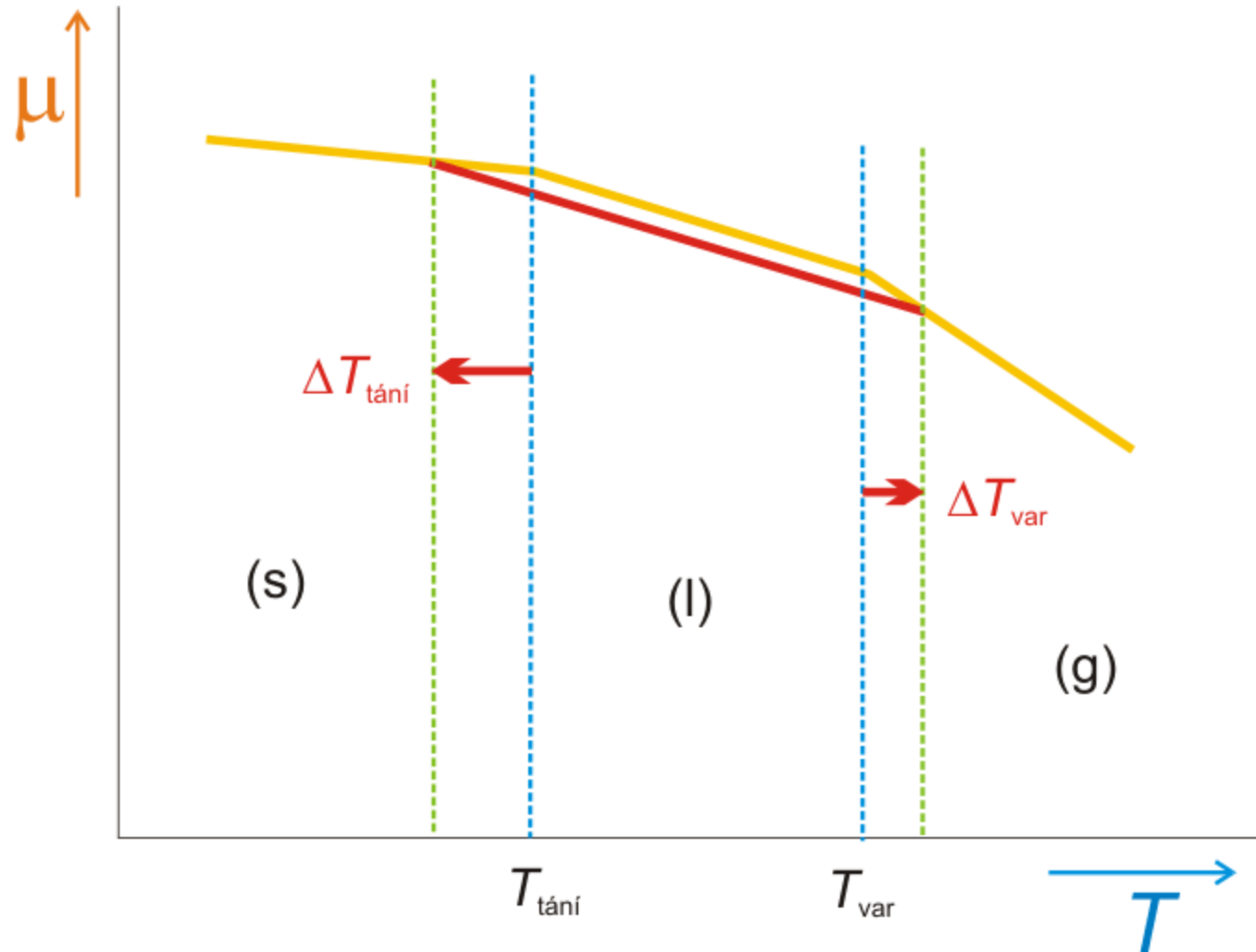
$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a \xrightarrow{\text{id(g)}} \mu^\ominus + RT \ln x$$

roztok:  $x_A < 1 \Rightarrow RT \ln x_A < 0$ ; A ... rozpouštědlo, B ... rozpuštěná látka

*předpoklady:*

- (1) B je netěkavá látka (sůl, cukr ...)
- (2) B nepřechází do tuhého rozpouštědla

$$\mu_A(g) = \mu_A^*(g) \quad \mu_A(s) = \mu_A^*(s) \quad * \dots \text{čistá látka}$$



## ZVÝŠENÍ BODU VARU

podmínka rovnováhy (l) – (g) pro rozpouštědlo A:  $\mu_A(l) = \mu_A(g)$

$\mu_A^*(g) = \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$  (Raoultův zákon & B netěká)

$$\Rightarrow \ln x_A = \ln(1 - x_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta G_{v,m}(T)}{RT}$$

$$\text{pro } x_B = 0: \quad \ln 1 = 0 = \frac{\Delta G_{v,m}(T^*)}{RT^*} \quad \left[ \text{odečteme} \right]_-$$

$$\ln(1 - x_B) - \ln 1 = \frac{\Delta G_{v,m}(T)}{RT} - \frac{\Delta G_{v,m}(T^*)}{RT^*}; \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

*přibližně (zředěný roztok):  $\ln(1 - x_B) \approx -x_B$  pro  $x_B \ll 1$ ;  $\Delta H_{v,m}, \Delta S_{v,m} \neq f(T)$*

pro  $x = 0.001$   $\ln(1 - 0.001) = -0,0010005$

$$-x_B = \frac{\Delta H_{v,m}(T)}{RT} - \frac{\Delta H_{v,m}(T^*)}{RT^*} - \frac{\Delta S_{v,m}(T)}{R} + \frac{\Delta S_{v,m}(T^*)}{R}$$

$$-x_B = \frac{\Delta H_{v,m}(T)}{RT} - \frac{\Delta H_{v,m}(T^*)}{RT^*} - \frac{\Delta S_{v,m}(T)}{R} + \frac{\Delta S_{v,m}(T^*)}{R} =$$

$$x_B = -\frac{\Delta H_{v,m}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) = \frac{\Delta H_{v,m}}{R} \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta H_{v,m}}{R} \frac{\delta T}{T^{*2}}$$

pro  $\delta T = 1$  &  $T^* = 400$  K:

$$\frac{T - T^*}{TT^*} = \frac{401 - 400}{401 \times 400} = 6.234 \times 10^{-6}; \quad \frac{\delta T}{T^{*2}} = \frac{401 - 400}{400 \times 400} = 6.250 \times 10^{-6} \dots \text{chyba } 0.25\%$$

$$\delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{v,m}} x_B \dots \text{nezáleží na identitě B}; \quad \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{v,m}} \dots \text{vlastnosti rozpouštědla}$$

## EBULIOSKOPIE

$$\delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{v,m}} x_B; \quad x_B \ll 1 \rightarrow x_B = \frac{n_B}{n} \approx \frac{n_B}{n_A}; \quad n_A = \frac{w_A}{M_{A,m}} \quad \dots \quad x_B \approx \frac{n_B M_{A,m}}{w_A}$$

(nízká) molalita B:  $m_B = \frac{n_B}{w_A} \Rightarrow n_B = w_A m_B \rightarrow x_B \approx m_B M_{A,m}$

$$\delta T = \frac{M_{A,m} RT^{*2}}{\Delta H_{v,m}} m_B = K_E m_B \quad \dots \quad \text{EBULIOSKOPIE}$$

navážka B ...  $w_B$  ...  $n_B = \frac{w_B}{M_{B,m}}$

$$m_B \approx \frac{x_B}{M_{A,m}} \approx \frac{n_B}{n_A} \frac{1}{M_{A,m}} = \frac{w_B}{M_{B,m}} \frac{1}{n_A M_{A,m}} = \frac{w_B}{M_{B,m}} \frac{1}{w_A}$$

$$\delta T = K_E m_B = K_E \frac{w_B}{w_A} \frac{1}{M_{B,m}} \Rightarrow M_{B,m} = K_E \frac{w_B}{w_A} \frac{1}{\delta T}$$

# KRYOSKOPIE

podmínka rovnováhy (s) – (l) pro rozpouštědlo A:

$$\mu_A(s) = \mu_A(l)$$

$$\mu_A^*(s) = \mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A \quad [\text{Raoultův zákon \& B nepřechází do (s)}]$$

odvození je stejné jako u zvýšení bodu varu při  $\Delta G_{v,m}(T) \rightarrow \Delta G_{t,m}(T)$

$T^* \dots$  bod varu  $\rightarrow T^* \dots$  bod tuhnutí rozpouštědla A

$$\delta T = \frac{RT^{*2}}{\Delta H_{t,m}} x_B, \quad \delta T = K_K m_B, \quad \frac{M_{A,m} RT^{*2}}{\Delta H_{t,m}} = K_K$$

KRYOSKOPIE  $\rightarrow M_{B,m}$

$\mapsto$  citlivější než ebullioskopie  $T_v - T_v^* < T_t^* - T_t$

$\mapsto T_v = f(p)$



## OSMÓZA

("tlačit") van't Hoff (1. NC za chemii) 1% cukr ... 2/3 atm

polopropustná membrána; osmózu lze zastavit opačným tlakem

$$\text{ROV: } \mu_A^*(1; p) = \mu_A(1; x_A; p + \Pi)$$

$$\mu_A^*(1; p) = \mu_A^*(1; p + \Pi) + RT \ln x_A \quad (\text{Raoult})$$

$$\mu_A^*(1; p + \Pi) = \mu_A^*(1; p) + \int_p^{p+\Pi} V_{A,m}^* dp$$

$$\cancel{\mu_A^*(1; p)} = \cancel{\mu_A^*(1; p)} + \int_p^{p+\Pi} V_{A,m}^* dp + RT \ln x_A$$

$$\Rightarrow -RT \ln x_A = \int_p^{p+\Pi} V_{A,m}^* dp = -RT \ln(1 - x_B) \approx RT x_B$$

$$\text{přibližně: } V_{A,m}^* \neq f(p) \rightarrow \int_p^{p+\Pi} V_{A,m}^* dp = V_{A,m}^* \Pi = RT x_B$$

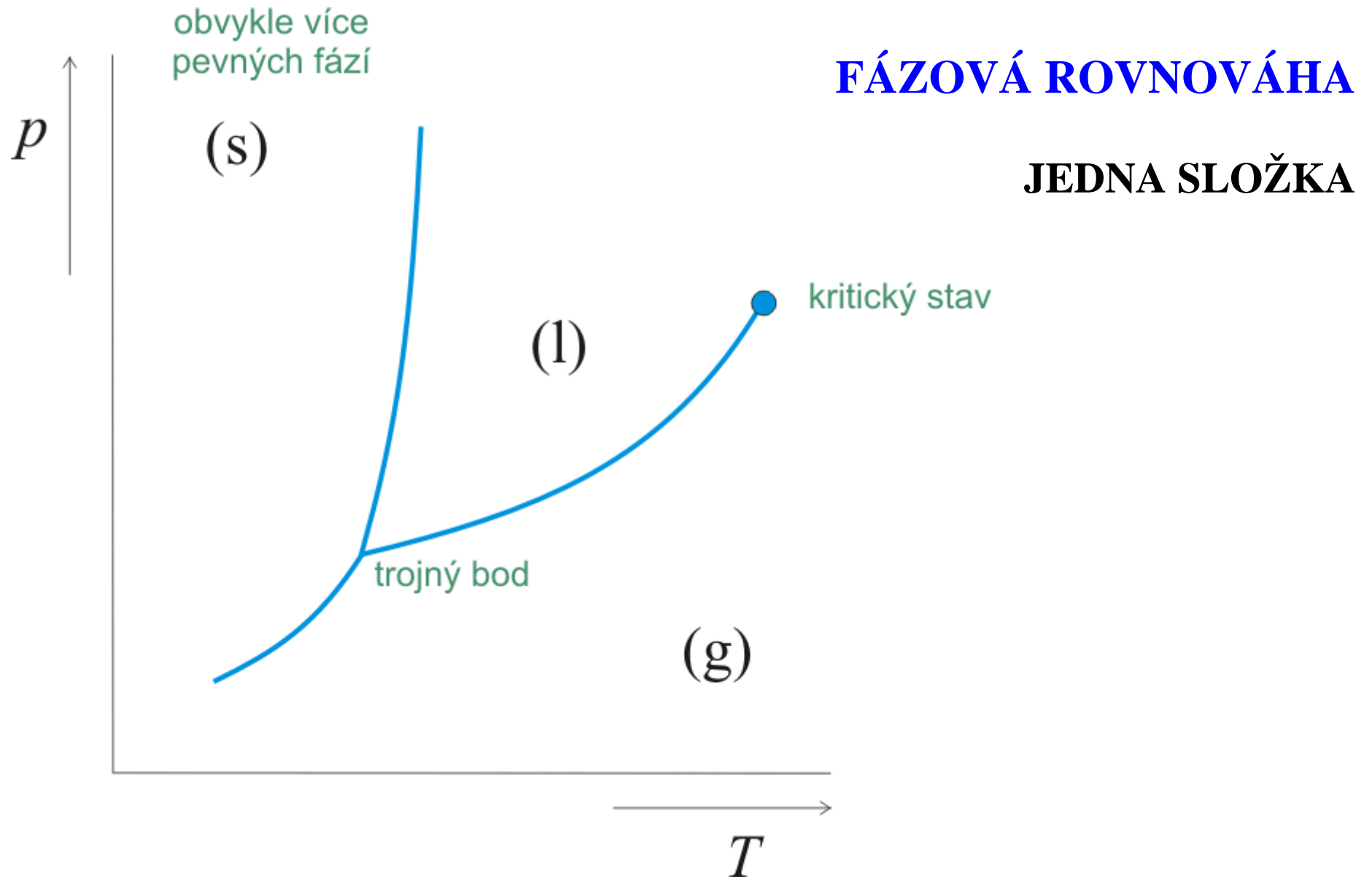
van't Hoffův limitní zákon (id. roztok):

$$x_B \approx \frac{n_B}{n_A}; \quad n_A V_{A,m}^* \approx V \quad \rightarrow \quad \Pi V = n_B RT \quad \sim \quad pV = nRT$$

$$\frac{n_B}{V} = [B] \quad \rightarrow \quad \Pi = [B] RT$$

reálný roztok:

$$\frac{\Pi}{[B]} = RT \{1 + b[B] + \dots\}$$



trojný bod:

rovnováha tří fází ...  $\nu = k - f + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$  ...  $\mu(g) = \mu(l) = \mu(s)$

křivka:

rovnováha dvou fází ...  $\nu = 1$  ...  $\mu(\alpha) = \mu(\beta)$ ,  $\alpha, \beta = g, l, s$

$$\Rightarrow d\mu(\alpha) = d\mu(\beta) \leftarrow d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

$$-S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp; \quad T(\alpha) = T(\beta), p(\alpha) = p(\beta)$$

$$\underbrace{[S_m(\beta) - S_m(\alpha)]}_{\Delta S} dT = \underbrace{[V_m(\beta) - V_m(\alpha)]}_{\Delta V_m} dp \quad \dots \Delta S_m, \Delta V_m \text{ pro přechod } \alpha \rightarrow \beta$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad \text{Clapeyronova rovnice}$$

$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m}$  je diferenciální rovnice křivek ve fázovém diagramu

(s)  $\rightarrow$  (l):  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{t,m}}{T \Delta V_{t,m}}$ ;  $\Delta H_{t,m} > 0$  vždy,  $\Delta V_{t,m} > 0$  většinou (**H<sub>2</sub>O!**)

$\frac{dp}{dT}$  je velké (strmá křivka) a obvykle pozitivní (stoupající křivka)

přibližně  $\Delta H_{t,m}, \Delta V_{t,m} \neq f(T)$

Př: H<sub>2</sub>O změna  $T_t$  o 1 K ... ca 130 bar (ledovce)

1.5 kbar ...  $T_t = -11^\circ \text{C}$ ;  $T_t(101325 \text{ Pa}) - T_t(100000 \text{ Pa}) = -0.0001 \text{ K}$

$$(s) \rightarrow (g): \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{s,m}}{TV_{s,m}};$$

$$\Delta H_{s,m} = \Delta H_{t,m} + \Delta H_{v,m} > 0 \text{ vždy, } \Delta V_{s,m} > 0 \text{ velké}$$

$\frac{dp}{dT}$  je pozitivní (stoupající křivka), menší než u  $(s) \rightarrow (l)$

$$(1) \rightarrow (g): \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{v,m}}{T \Delta V_{v,m}}; \quad \Delta H_{v,m} > 0 \text{ vždy, } \Delta V_{v,m} > 0 \text{ vždy, velké}$$

$\frac{dp}{dT}$  je pozitivní (stoupající křivka), menší než pro (s)  $\rightarrow$  (1)

přibližně  $\Delta H_{v,m} \neq f(T)$

$$\Delta V_{v,m} = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g) \approx \frac{RT}{p} \quad \text{pro id}(g)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{v,m}}{R} \frac{p}{T^2} \quad \rightarrow \quad \frac{dp}{p} = d \ln p = \frac{\Delta H_{v,m}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{v,m}}{RT^2} \quad \text{Clausius - Clapeyron} \quad \xrightarrow{\int, \Delta H_{v,m} \neq f(T)} \quad \log p = A - \frac{B}{T}$$

# DVOUSLOŽKOVÉ FÁZOVÉ DIAGRAMY

$$v = k - f + 2 \quad \Rightarrow \quad v = 4 - f \quad \dots \quad 3\text{D}$$

$$dp = 0 \mid dT = 0 \quad \dots \quad v' = 3 - f \quad \dots \quad 2\text{D}$$



$p = f(x_A)$ ,  $x_J$  ... molární zlomek v kapalně fázi

$$p = p_A + p_B = \underbrace{x_A p_A^* + x_B p_B^*}_{\text{Raoult}} = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

$y_A = f(x_A)$ ,  $y_J$  ... molární zlomek v plynné fázi

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{x_A p_A^*}{p}; \quad y_B = \frac{p_B}{p} = \frac{x_B p_B^*}{p}; \quad \Rightarrow \quad y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}$$

$$p = f(y_A) \quad \dots \quad p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A} \quad \Leftarrow$$


---

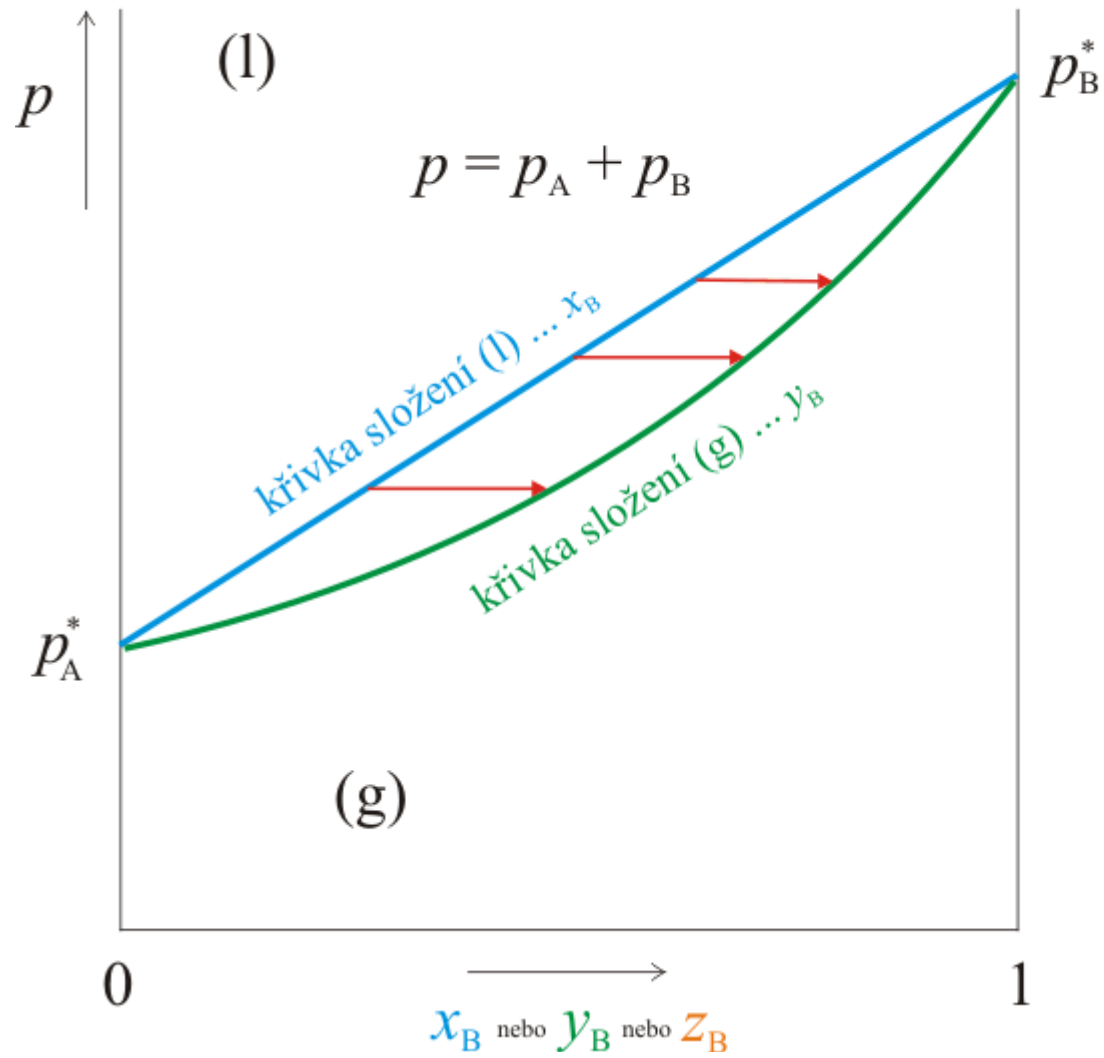
$$x_A p_A^* - y_A p_B^* - x_A y_A p_A^* + x_A y_A p_B^* = 0 \quad \Leftarrow \quad x_A = \frac{y_A p}{p_A^*}$$

$$y_A p - y_A p_B^* - y_A^2 p + \frac{y_A p}{p_A^*} y_A p_B^* = 0 \quad | \times \frac{p_A^*}{y_A}$$

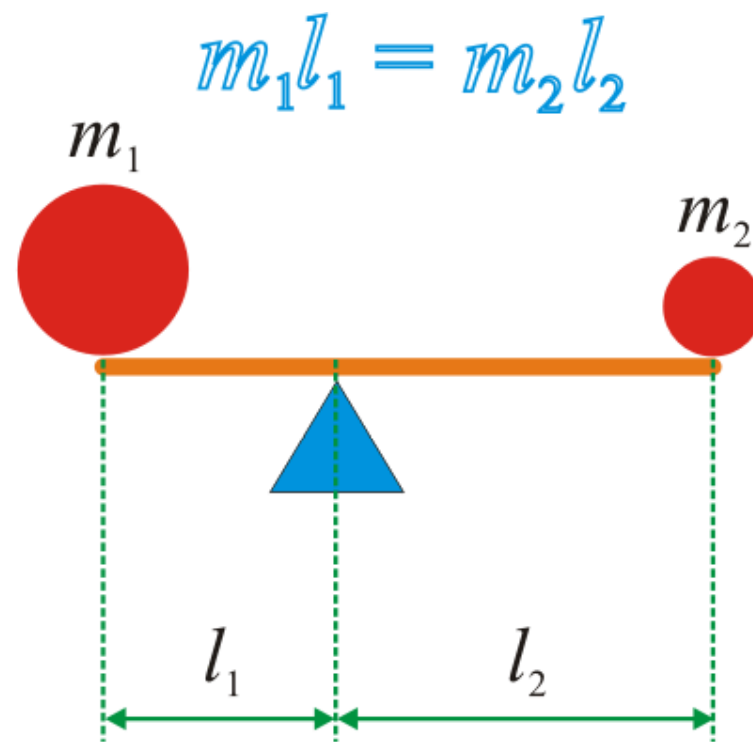
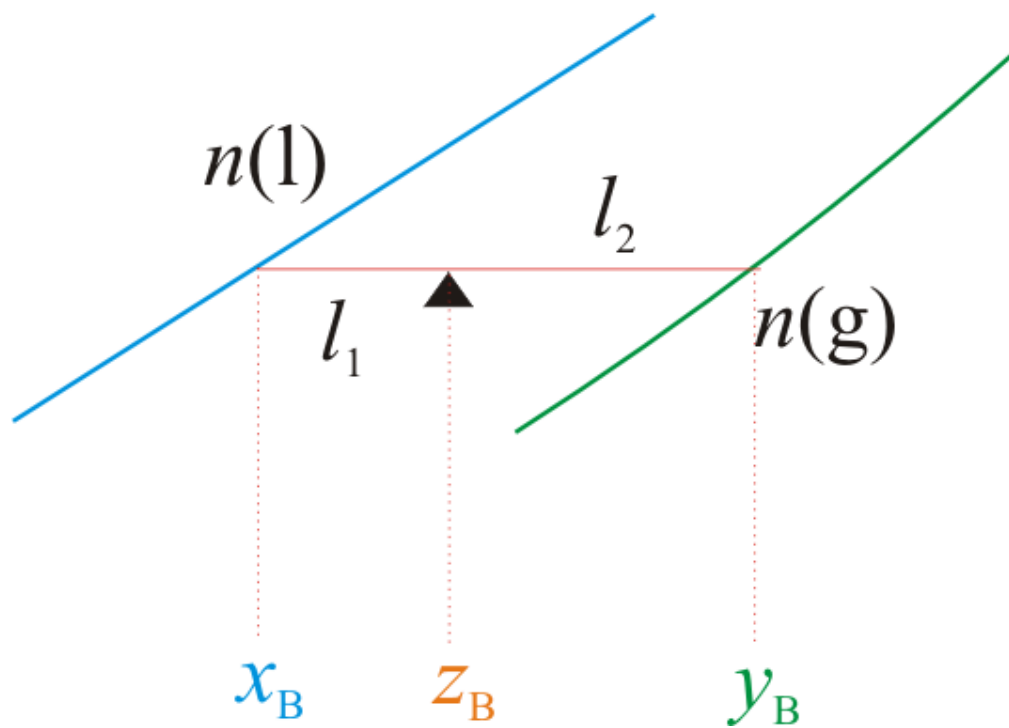
$$p p_A^* - p_A^* p_B^* - y_A p_A^* p + y_A p_B^* p = 0 \quad \Rightarrow \quad p \left\{ p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A \right\} = p_A^* p_B^*$$

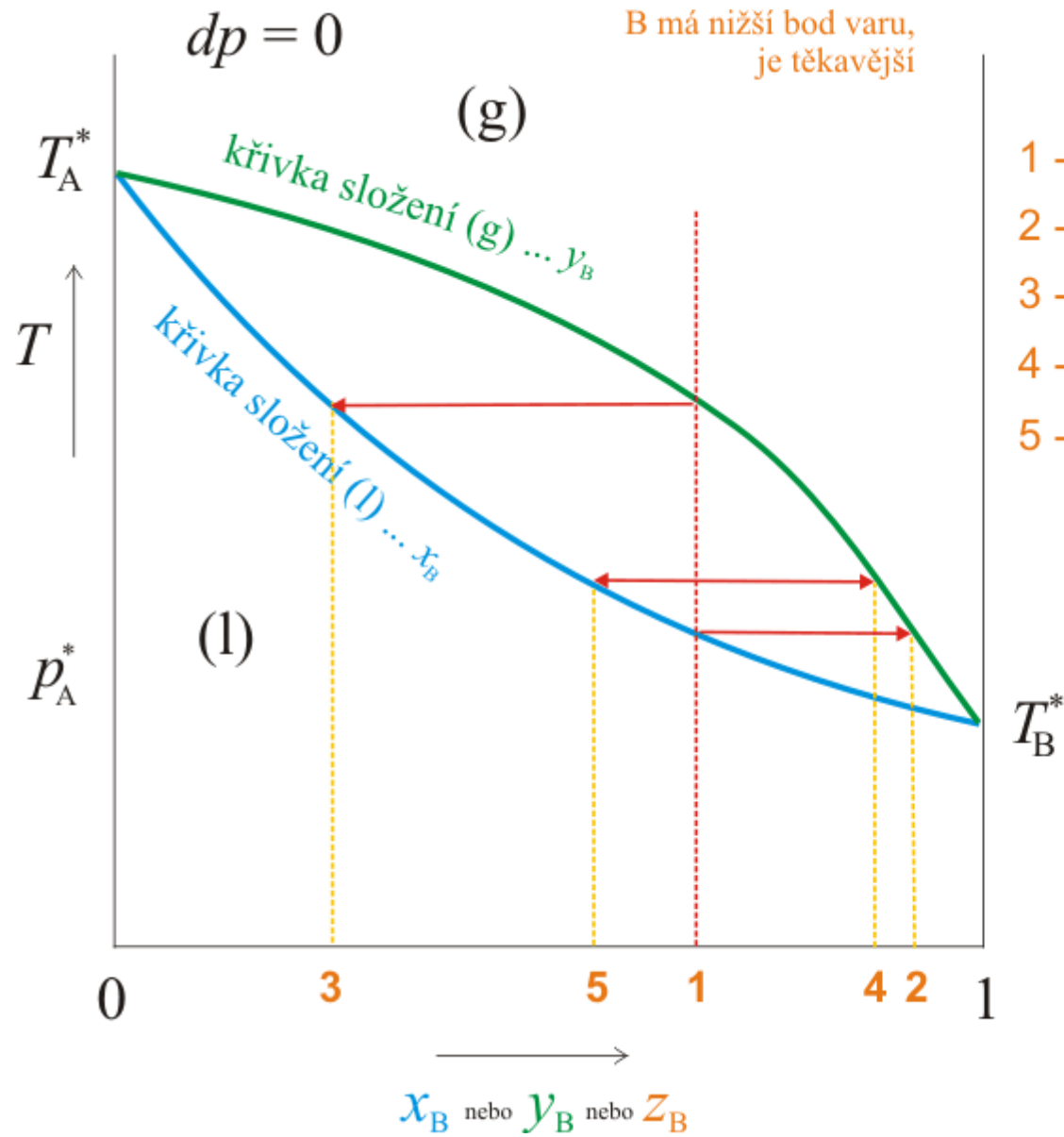
B má nižší bod varu,  
je těkavější

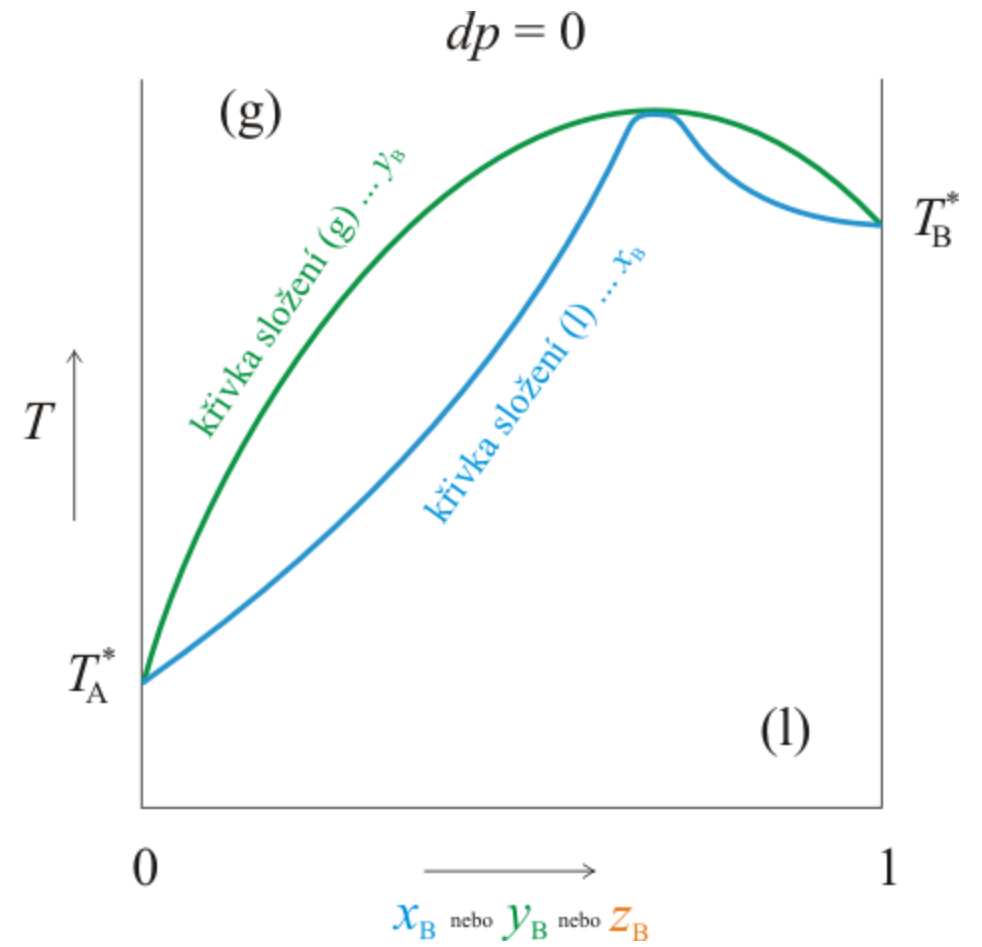
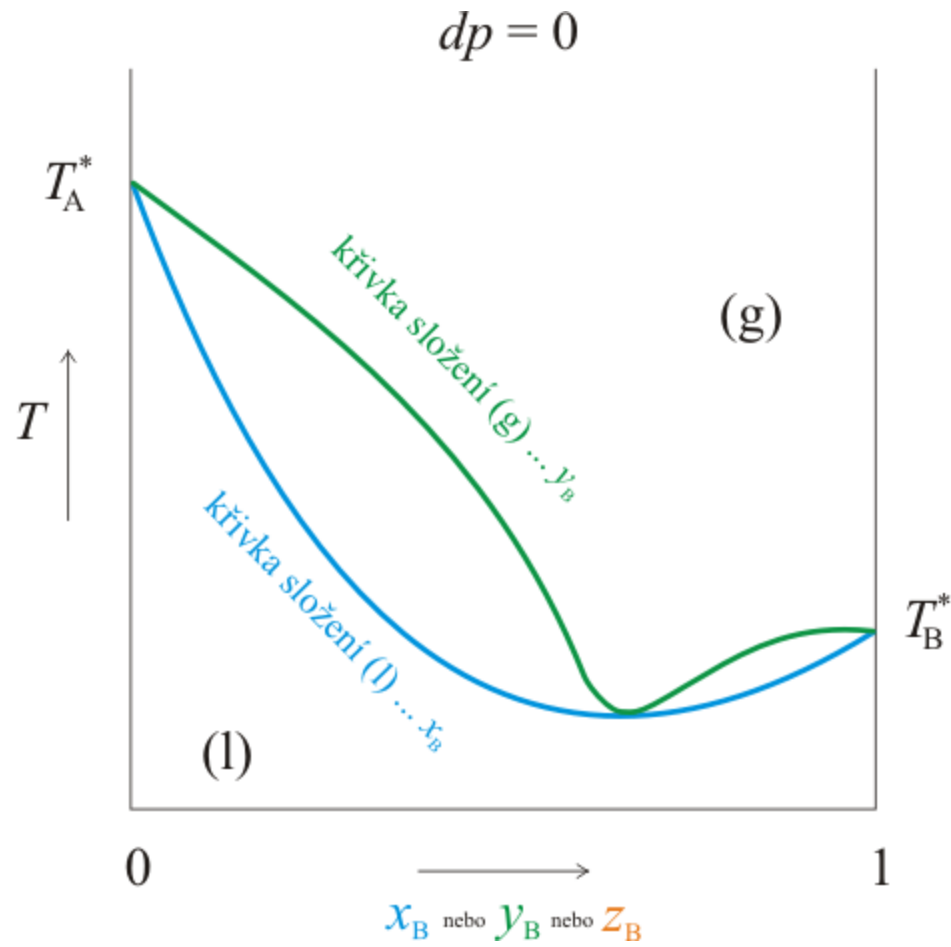
$$dT = 0$$



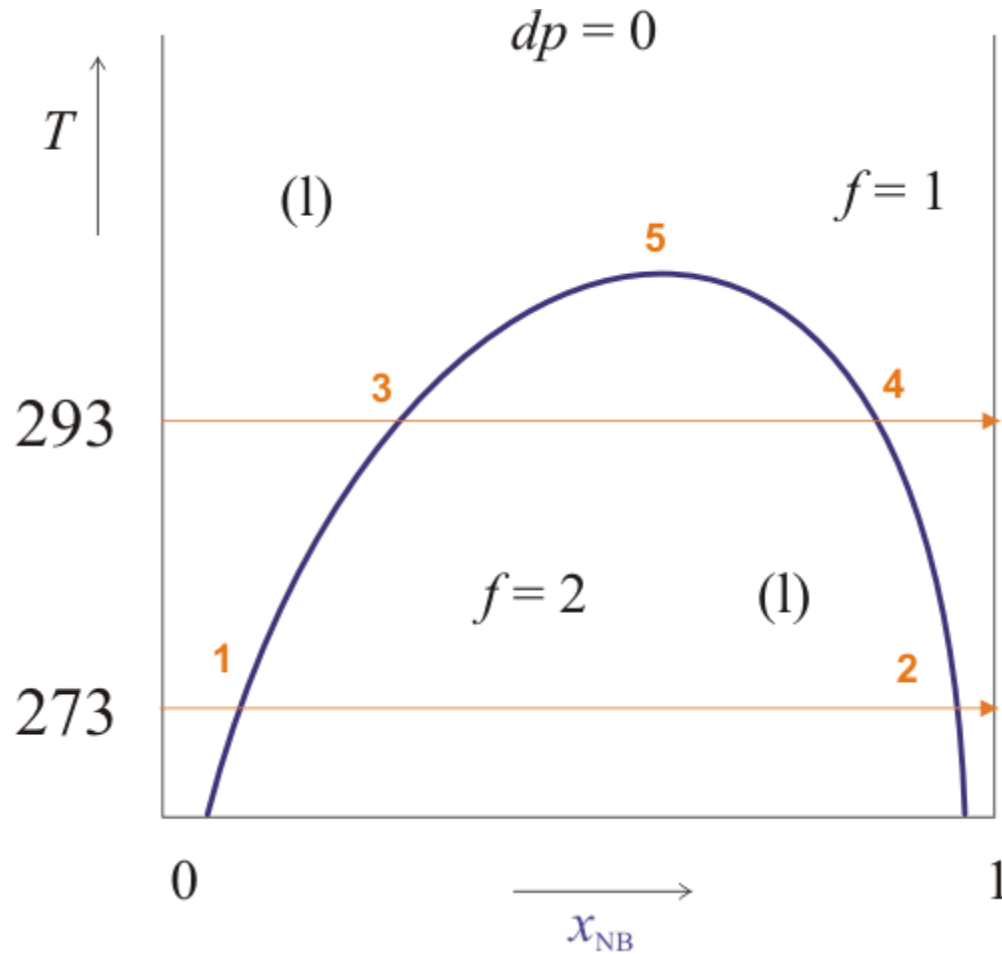
ideální roztok



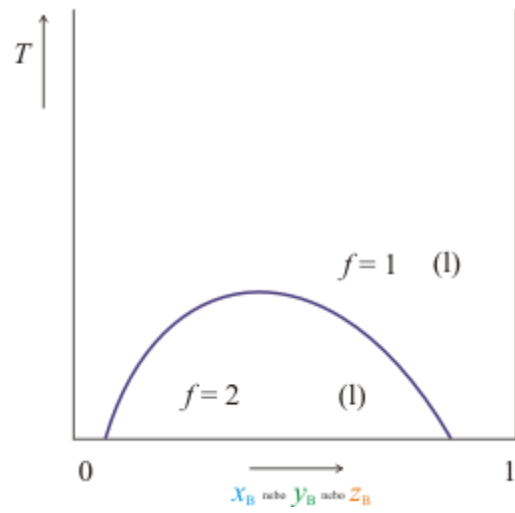




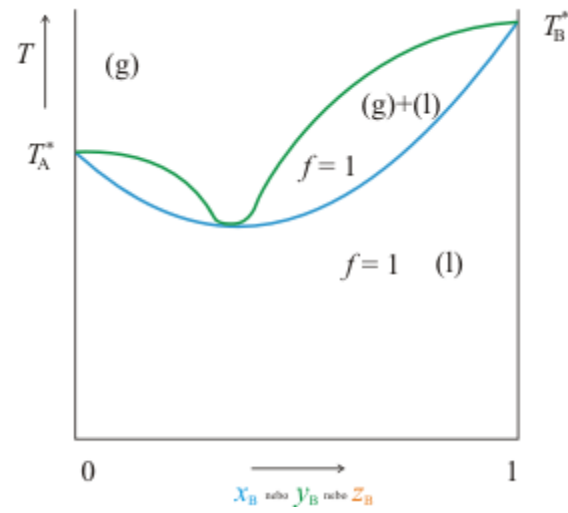
# OMEZENĚ MÍSITELNÉ KAPALINY: HEXAN - NITROBENZEN



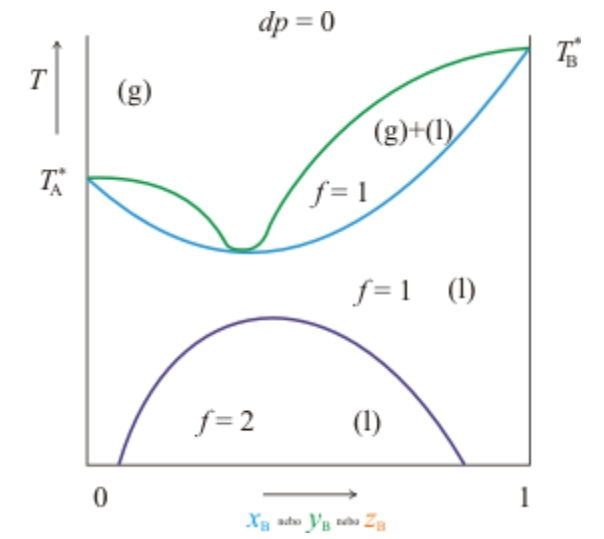
- 1 (3) - objeví se fáze bohatší na nitrobenzen
- 2 (4) - veškerý hexan se rozpustí v nitrobenzenu
- 5 - kritická teplota rozpouštěcí



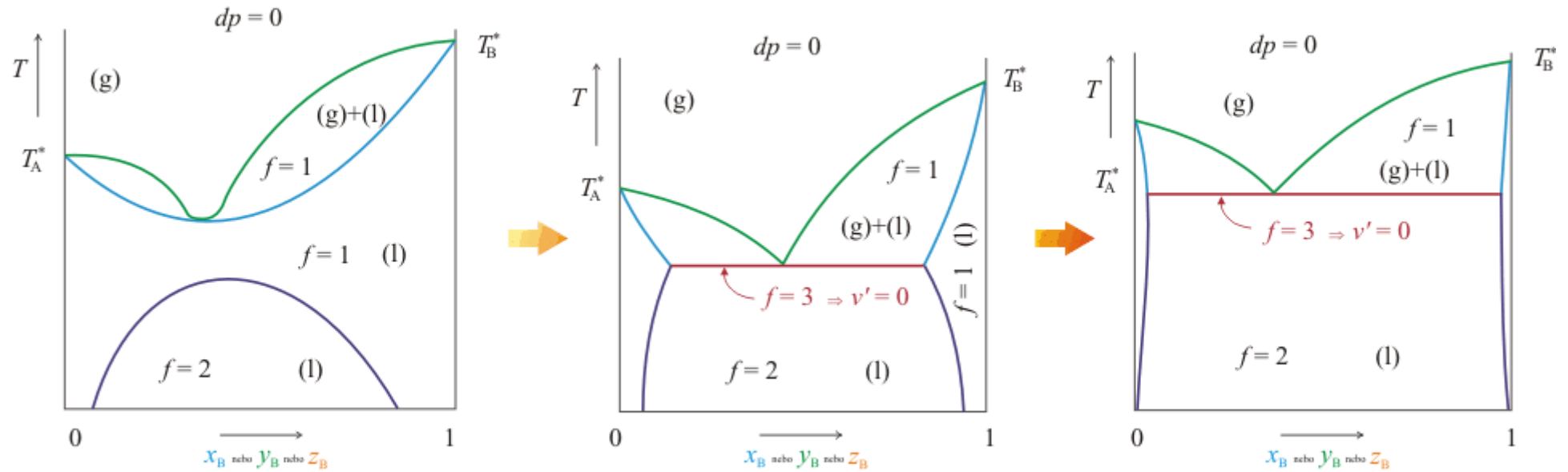
+



=



## DESTILACE DVOU OMEZENĚ MÍSITELNÝCH KAPALIN



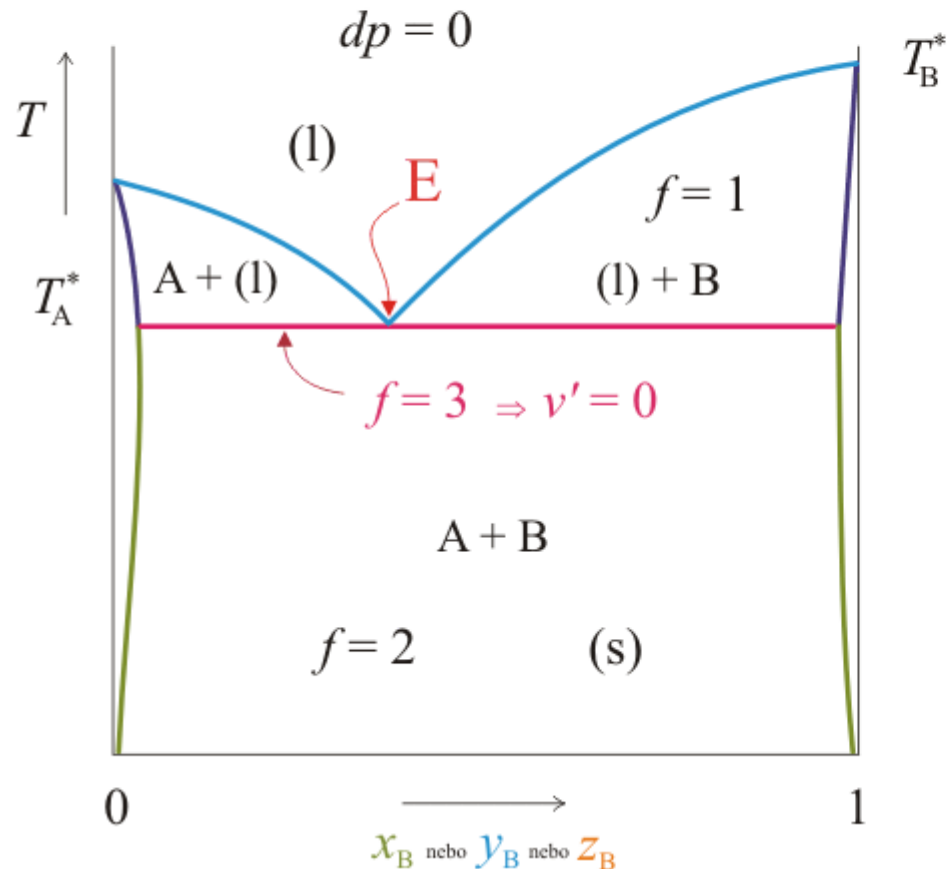
pro dvě kapalně fáze je za konstantního tlaku konstantní teplota varu a složení plynné fáze



# IZOBARICKÝ FÁZOVÝ DIAGRAM (s) - (l)

složky (téměř) nemísitelné v (s) a neomezeně mísitelné v (l)

příklad: Sb + Bi



bod tání jako kritérium čistoty

**E** - eutektikum

- analogie azeotropu

- "lehce tající"

- nejnižší bod tání | tuhnutí

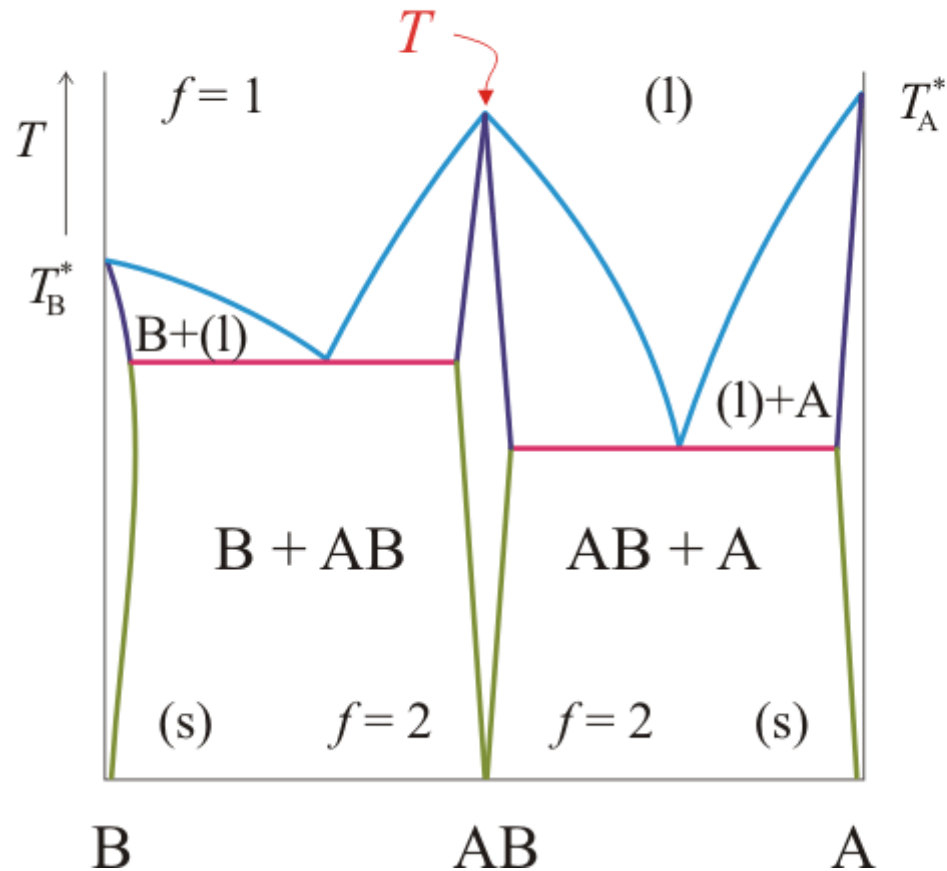
- taje a tuhne beze změny složení

pájka 67 % Sn + 33 % Pb 183°C

77 % H<sub>2</sub>O + 23 % NaCl -21.1°C

## IZOBARICKÝ FÁZOVÝ DIAGRAM (s) - (l)

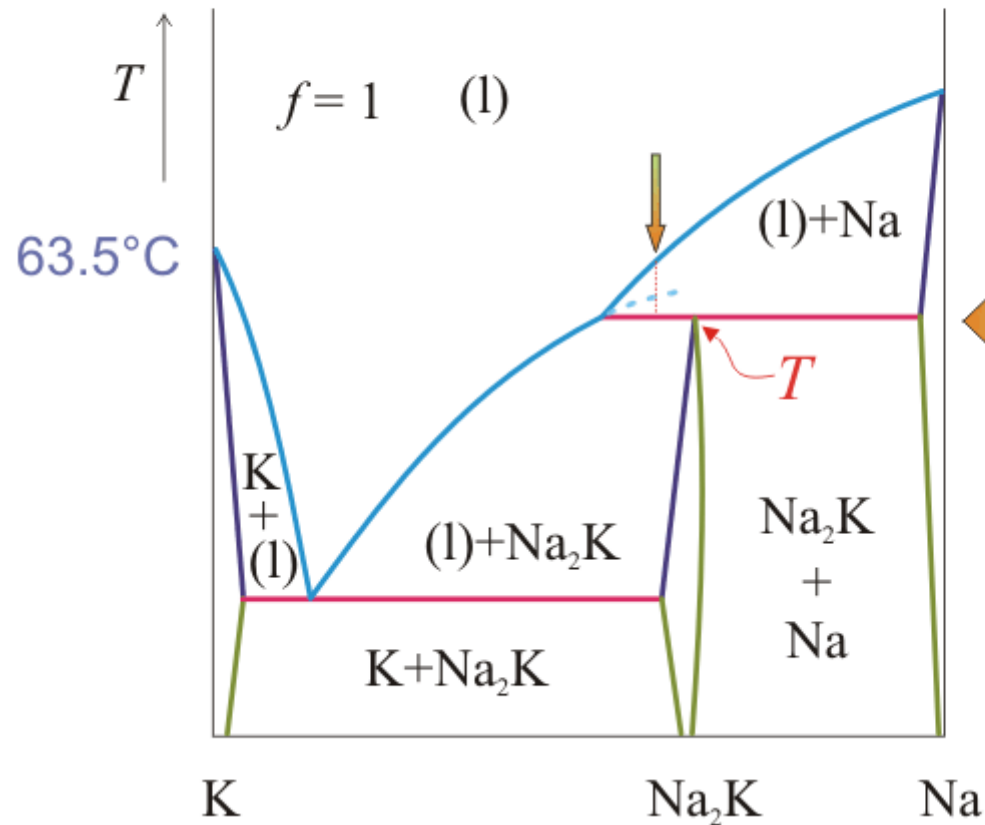
složky tvoří v poměru 1:1 sloučeninu, která je stabilní v (s) i (l)



$T$  ... kongruentní bod tání  
(sloučenina taje bez rozkladu)

# IZOBARICKÝ FÁZOVÝ DIAGRAM (s) - (l)

složky tvoří v poměru 1:2 sloučeninu, která je stabilní v (s) a nestabilní v (l)



peritektická reakce  
(l) + Na + Na<sub>2</sub>K

při tuhnutí reaguje (l) s Na(s)

*T* ... nekongruentní bod tání  
(sloučenina taje za rozkladu)