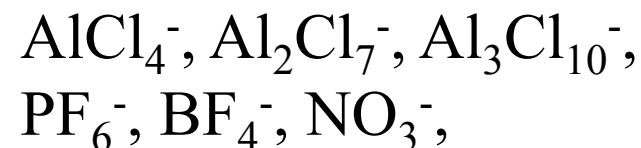
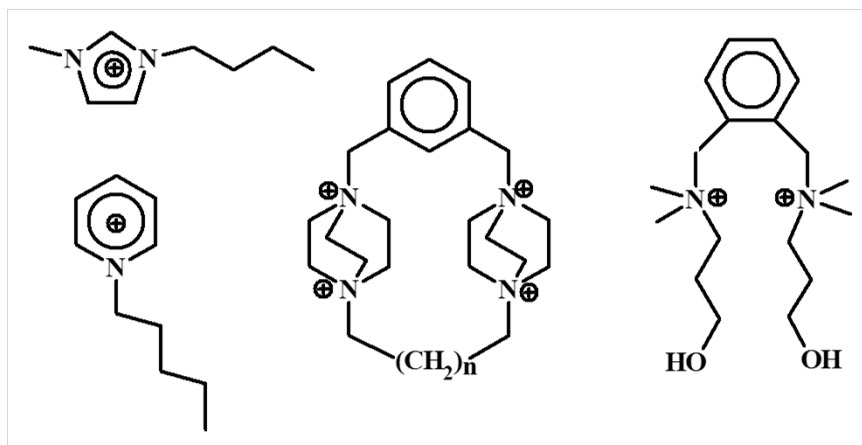


# Kapaliny

**Molekulové** – vdW síly, vodíkové můstky

**Metalické** – roztavené kovy, ionty + elektrony, elektrostatické síly

**Iontové** – roztavené soli, FLINAK (LiF + NaF + KF), volně pohyblivé anionty a kationty, iontová elektrická vodivost,  $\text{EtNH}_3^+ \text{NO}_3^-$  t.t. 12 °C



## Děrová teorie kapalin

**Pevné látky** (molekulové) – těsně uspořádané mřížky, molekuly se vzájemně dotýkají, vdW poloměry

**Kapaliny** – stejné vzdálenosti nejbližších sousedů jako v (s), nižší hustota, koordinační číslo klesá s rostoucí teplotou.

Ar (s) k.č. 12

Ar (l) k.č. 10 – 11 při teplotě tání, hustota menší o 12%

Ar (l) k.č. 4 při kritické teplotě

Kapaliny – volný prostor (díry) v jinak skoro těsně uspořádané struktuře, molekuly s vysokou  $E_{\text{kin}}$  se pohybují se strukturou, molekuly s nízkou  $E_{\text{kin}}$  se účastní vdW interakcí

# Děrová teorie kapalin

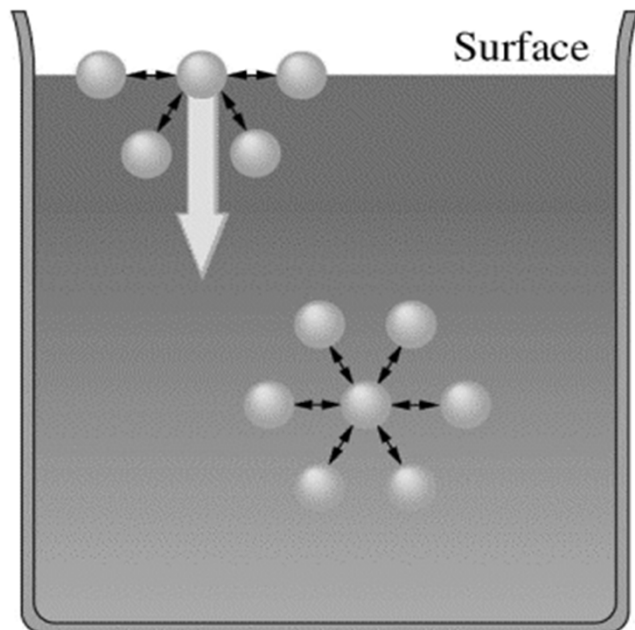
Dva druhy molekul v kapalinách:

1. Molekuly sousedící s vakancí (dírou) – podobné (g)
2. Molekuly obklopené jinými molekulami – podobné (s)

Struktura kapalin je mezi pravidelnou strukturou pevných látek a neuspořádaným pohybem plynů.

$E_{\text{kin}}$  molekul kapalin je příliš vysoká, aby se udržely ve pevných mřížkových pozicích, ale příliš nízká na to, aby se uvolnily z vdW přitažlivých sil a opustily nádobu

# Povrchové napětí



Molekuly na **povrchu** kapaliny interagují jen s jinými molekulami **uvnitř** kapaliny - nerovnoměrné rozložení sil

Síla v povrchu kapaliny, která se snaží udržet plochu povrchu co nejmenší - kulový tvar.

**Povrchové napětí** = Energie na vytvoření  $1 \text{ m}^2$  nového povrchu  
[ $\text{N m}^{-1} = \text{J m}^{-2}$ ]

# Povrchové napětí

**Povrchové napětí** = Energie spotřebovaná na tvorbu nového povrchu

- vytrhnout molekuly z míst uvnitř kapaliny (pevně vázané) a přenést na povrch (hůře vázané)

Volná povrchová energie  $E$

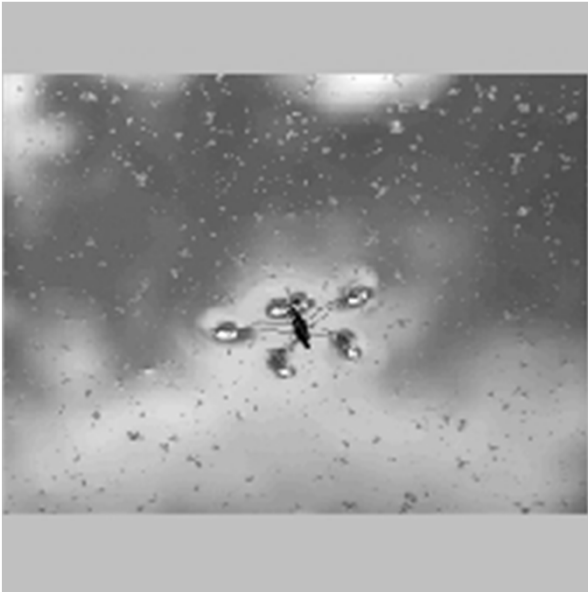
$$E = \gamma S$$

$\gamma$  = povrchové napětí [N m<sup>-1</sup> = J m<sup>-2</sup>]

$S$  = plocha povrchu

$$F = \gamma l \quad [\text{N m}^{-1} = \text{J m}^{-2}]$$

$$\gamma = \frac{dE}{dS}$$



## Povrchové napětí

Vodoměrka

Desinfekce

Tenzidy - mýdla

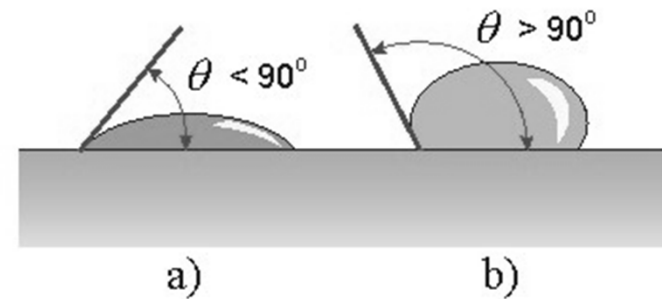
Rozhraní ( $T = 20\text{ °C}$ )  $\gamma$ , Povrchové napětí [ $\text{mJ m}^{-2}$ ]

Voda / Vzduch 72,75

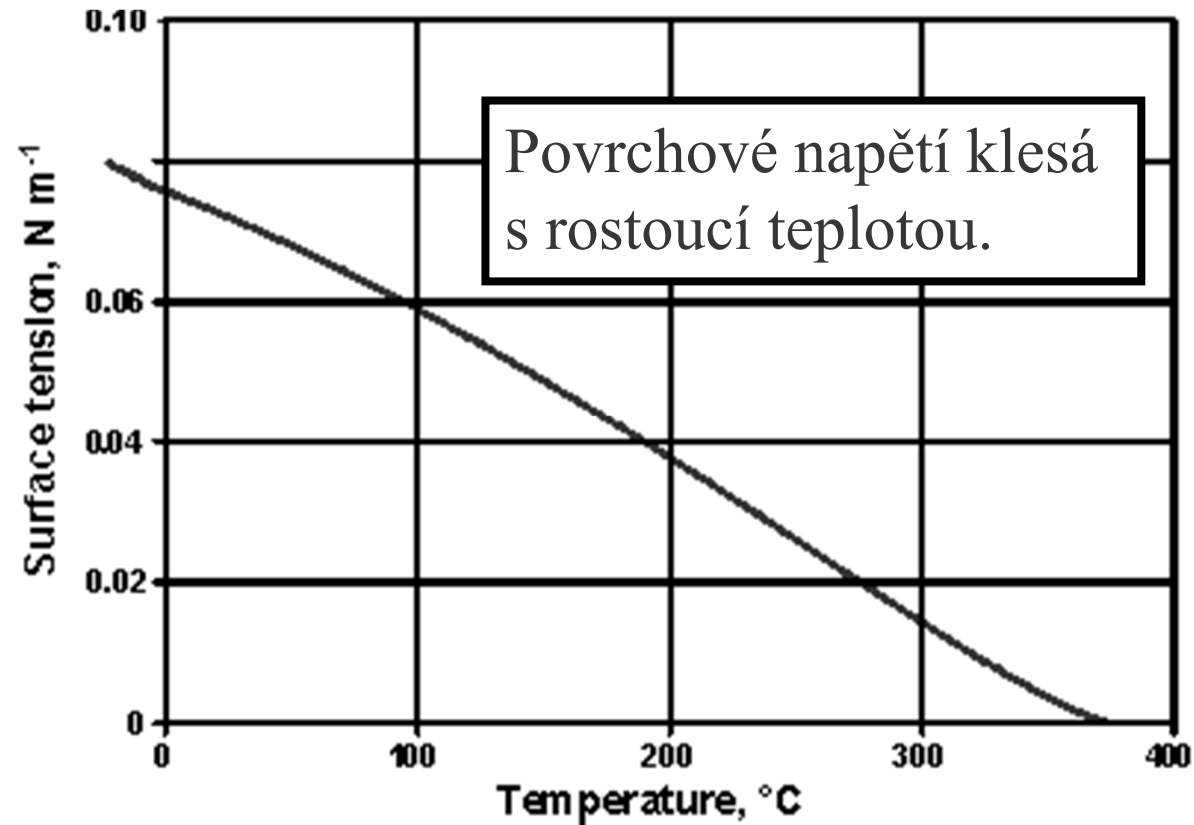
Hg / Vzduch 472

Benzen / Vzduch 28,88

Voda / Vzduch ( $100\text{ °C}$ ) 58,0



## Povrchové napětí vody

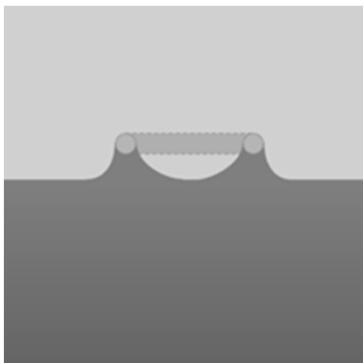


Mytí teplou vodou

## Měření povrchového napětí



Tensiometr  
Destička - Wilhelmy



Tensiometr  
Kroužek – DeNouy

$$2 \pi D \gamma = F$$



Visící kapka

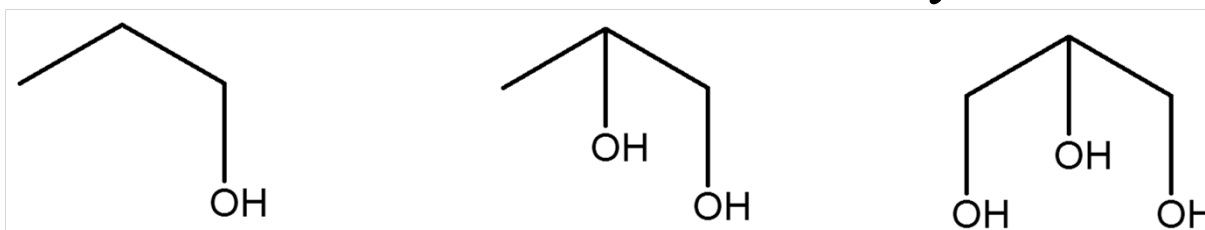
$$\gamma = \frac{dE}{dS}$$



# Viskozita

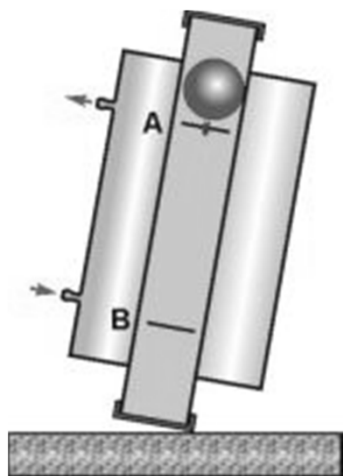
Vnitřní tření, odpor kapaliny k toku

Roste s rostoucími mezimolekulovými silami:



Roste s délkou řetězce, proplétání

Klesá s rostoucí teplotou  $\eta = A \exp (E / RT)$



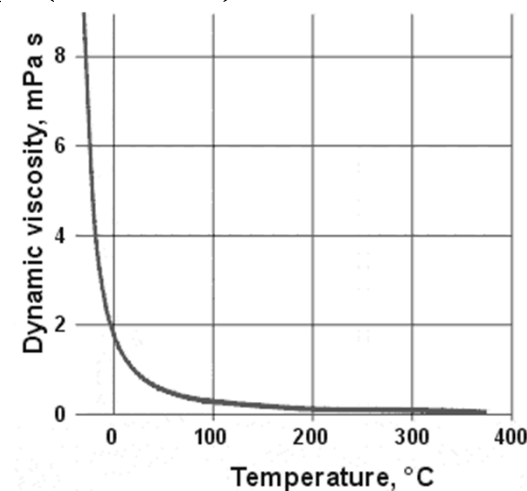
## Stokesova rovnice

$$F = 6 \pi \eta r v$$

$$\eta = \text{viskozita } [\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}]$$

$$r = \text{poloměr kuličky}$$

$$v = \text{rychlost pohybu}$$



## Vypařování kapalin a kondenzace par

Molekuly u povrchu kapaliny, které mají dostatečnou  $E_{\text{kin}}$  a správný směr pohybu, mohou překonat vdW síly, povrchové napětí a opustit kapalinu do plynné fáze (i pod teplotou varu)

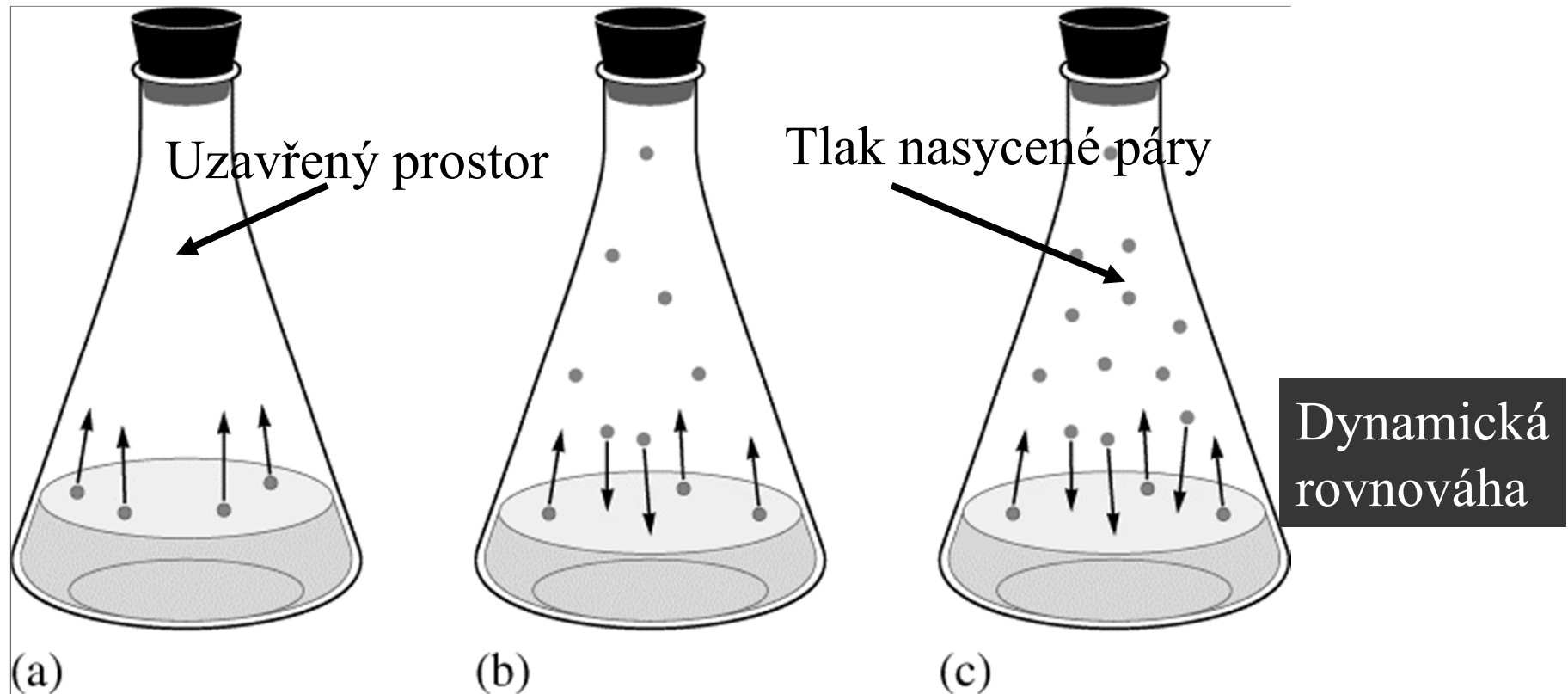
Odpařování kapaliny = Odcházejí **energeticky bohaté molekuly** – kapalina se ochlazuje

Kondenzace = srážka molekuly (g) s povrchem (l), ztráta části  $E_{\text{kin}}$ , molekula zachycena vdW silami do (l)

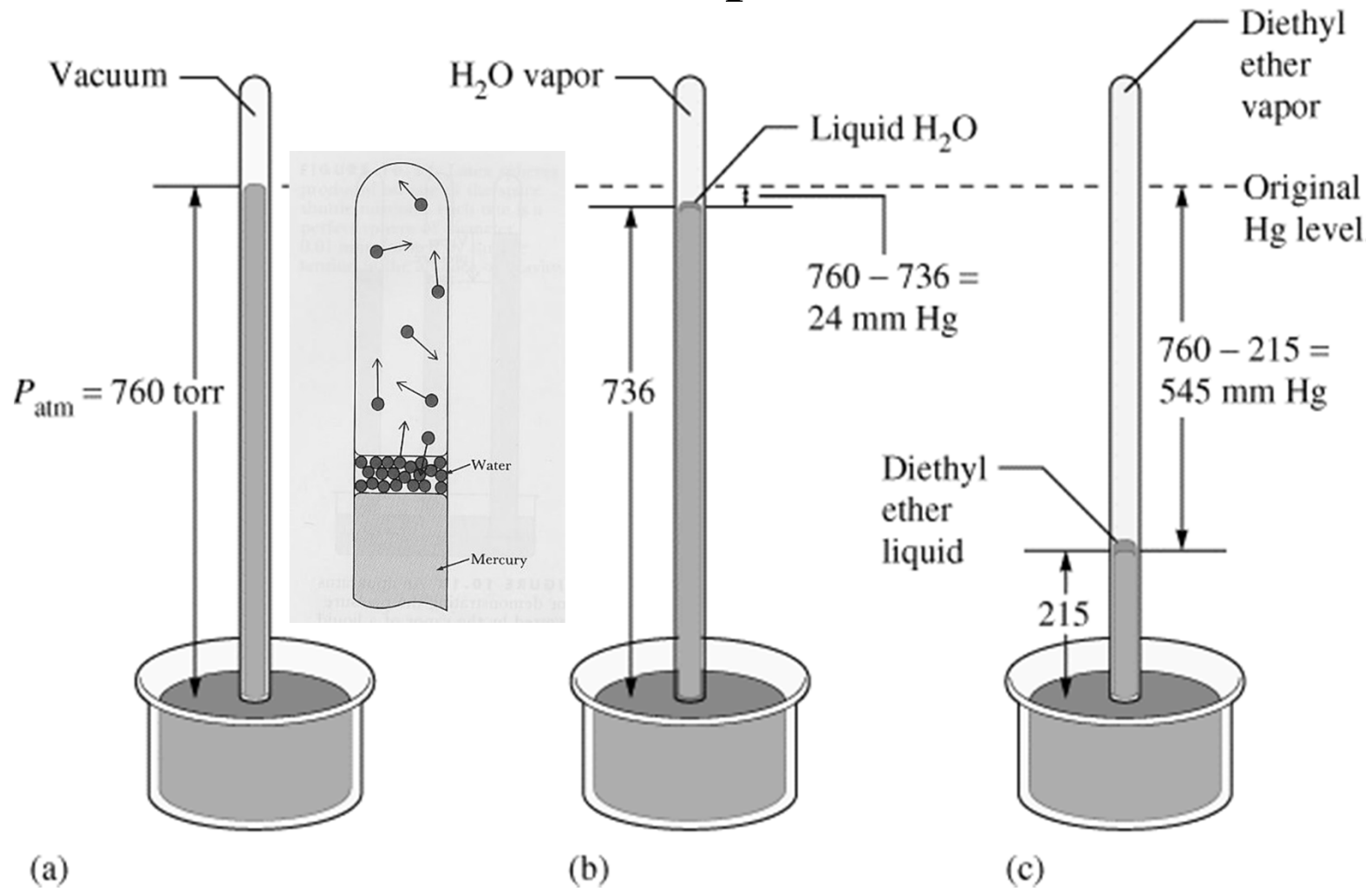
Výparné a kondenzační teplo

$$\Delta H_{\text{výparné}} > 0 \text{ endo} \quad \Delta H_{\text{kondenzační}} < 0 \text{ exo}$$

# Tenze par = tlak nasycené páry



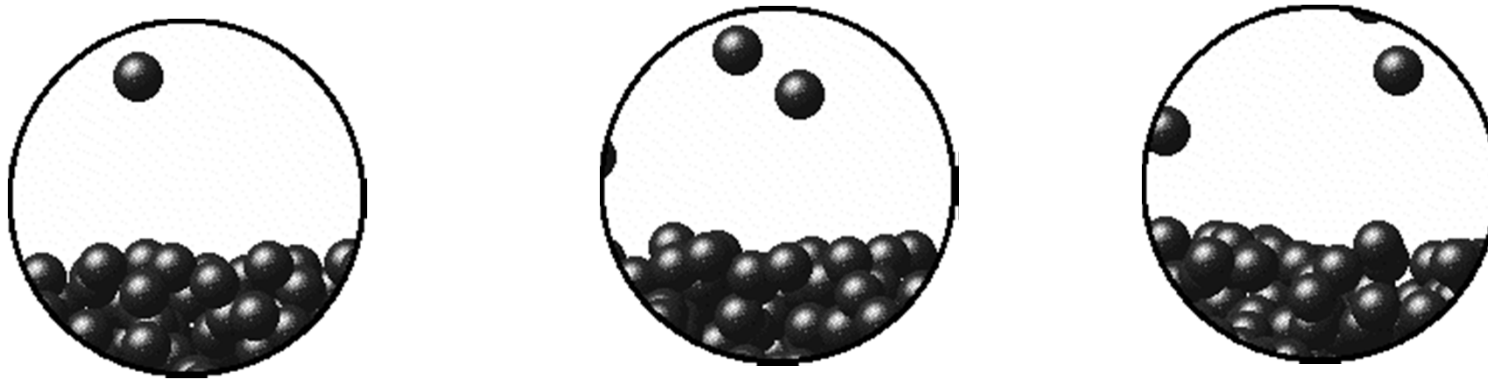
# Tenze par



**760 torr = 101,325 kPa**

# Tenze par = tlak nasycené páry

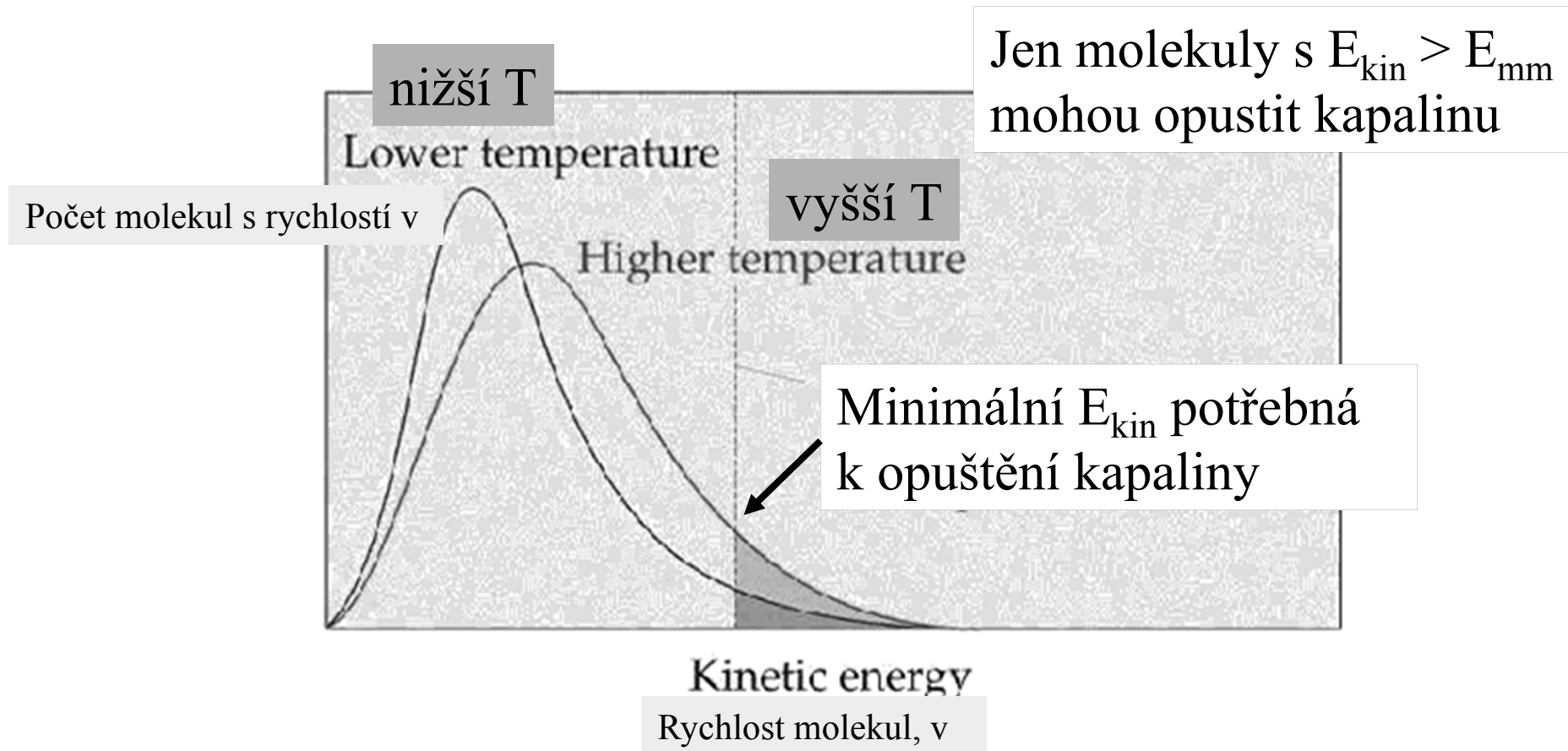
Tenze par roste s teplotou (760 torr = 101,325 kPa)



Teplota	20 °C	25 °C	50 °C
Látka			
Voda	17,5	23,8	92,5
Diethylether	377	470	1325

[torr]

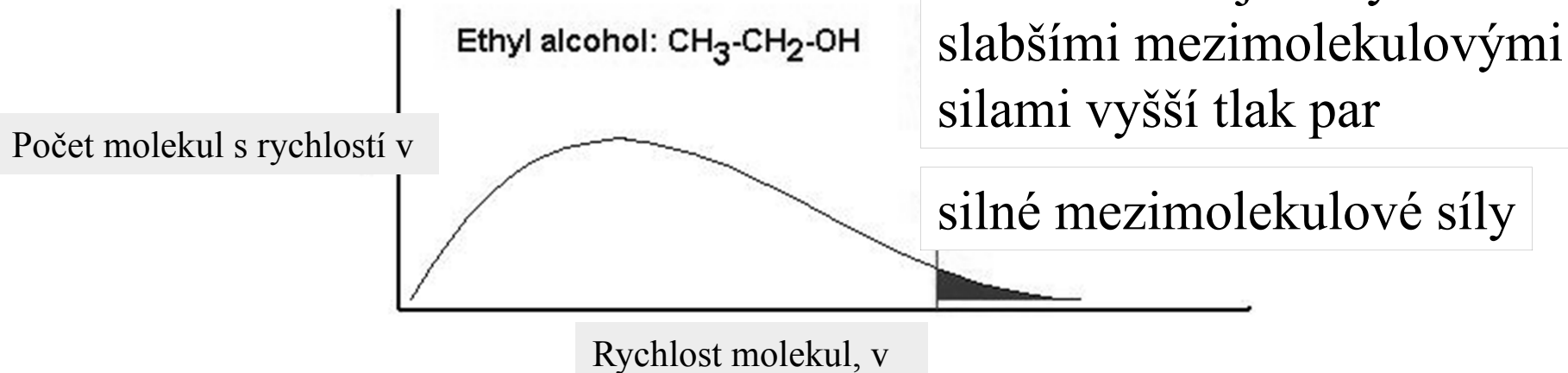
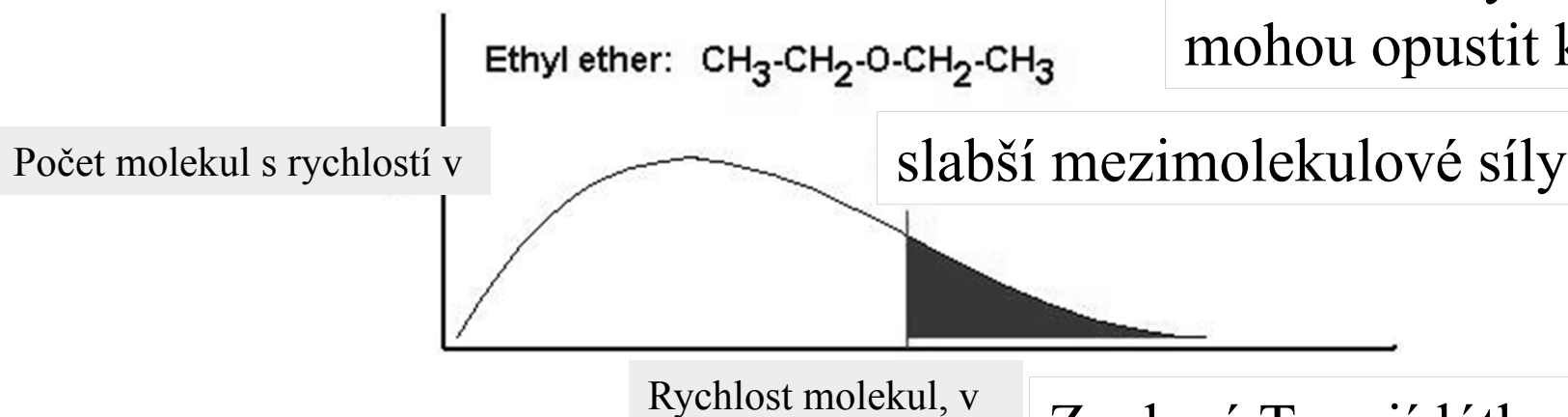
# Tenze par z hlediska kinetické teorie



Tenze par roste s teplotou

# Tenze par z hlediska kinetické teorie

Jen molekuly s  $E_{\text{kin}} > E_{\text{mm}}$   
mohou opustit kapalinu



Bod varu = teplota, při které se vyrovná tenze par s vnějším tlakem

Normální bod varu = teplota, při které se vyrovná tenze par s vnějším tlakem 101,325 kPa

Bod sublimační = teplota, při které se vyrovná tenze par pevné látky s vnějším tlakem

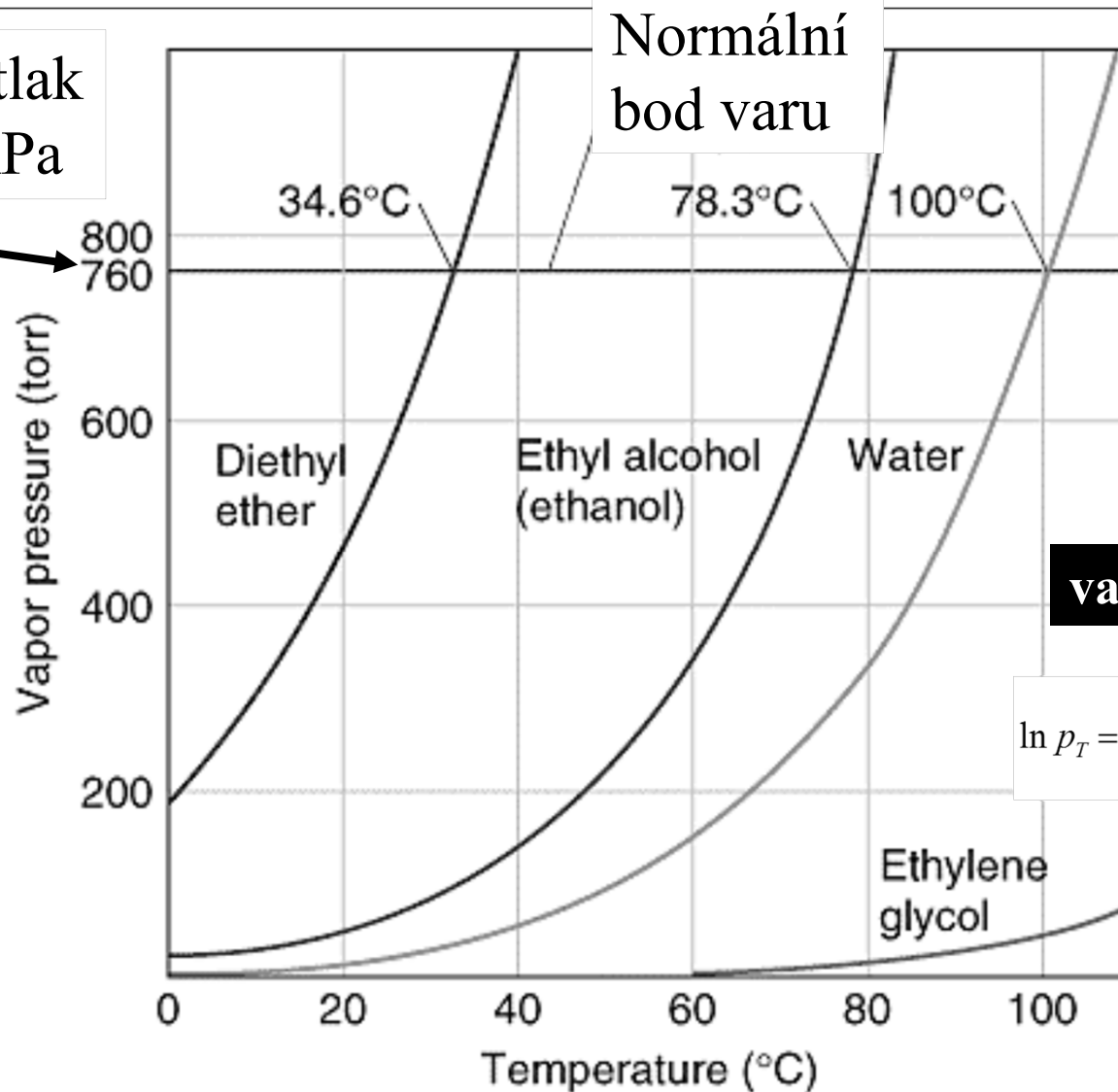
Normální bod sublimační = teplota, při které se vyrovná tenze par pevné látky s vnějším tlakem 101,325 kPa

**Var a sublimaci lze vyvolat zahříváním nebo snížením tlaku**



# Tlak nasycených par

Normální tlak  
101,325 kPa



**van't Hoffova rovnice**

$$\ln p_T = \frac{\Delta H_{\text{výp}}^0}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{var}}} - \frac{1}{T} \right)$$

# Změna tenze par vody s teplotou

## van't Hoffova rovnice

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



$$K_p = P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{p_T}{p_{\text{var}}} = \ln p_T = \frac{\Delta H_{\text{výp}}^0}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{var}}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$P_{\text{var}} = 1 \text{ atm}$$

## Změna tenze par vody s teplotou



$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{K_p}{K_1} = \ln \frac{P_T}{P_{\text{var}}} = \ln P_T = \frac{\Delta H_{\text{výp}}^0}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{var}}} - \frac{1}{T} \right)$$

**van't Hoffova rovnice**

$$P_{\text{var}} = 1 \text{ atm}$$

## Clausius-Clapeyronova rovnice

Jaká je tenze vodní páry při 50 °C = 323 K

$$\ln P_T = \frac{40.66 \text{ Jmol}^{-1}}{8.315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{373 \text{ K}} - \frac{1}{323 \text{ K}} \right) = -2.03$$

$$P_{323} = e^{-2.03} = 0.131 \text{ atm}$$

Experimentální hodnota = 0.122 atm

# Clausius-Clapeyronova rovnice

Clapeyronova rovnice pro fázovou přeměnu


$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T\Delta V_m}$$

Pro l-g rovnováhu:

- 1)  $V_m(g) \gg V_m(l)$ , pak  $\Delta V_m = V_m(g)$
- 2)  $V_m(g)$  ze stavové rovnice id. plynu

Diferenciální Clausius-Clapeyronova rovnice

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2}$$

$$V_m(g) = \frac{RT}{p}$$


Integrovaná Clausius-Clapeyronova rovnice

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

## Antoineova rovnice

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{C + T}$$

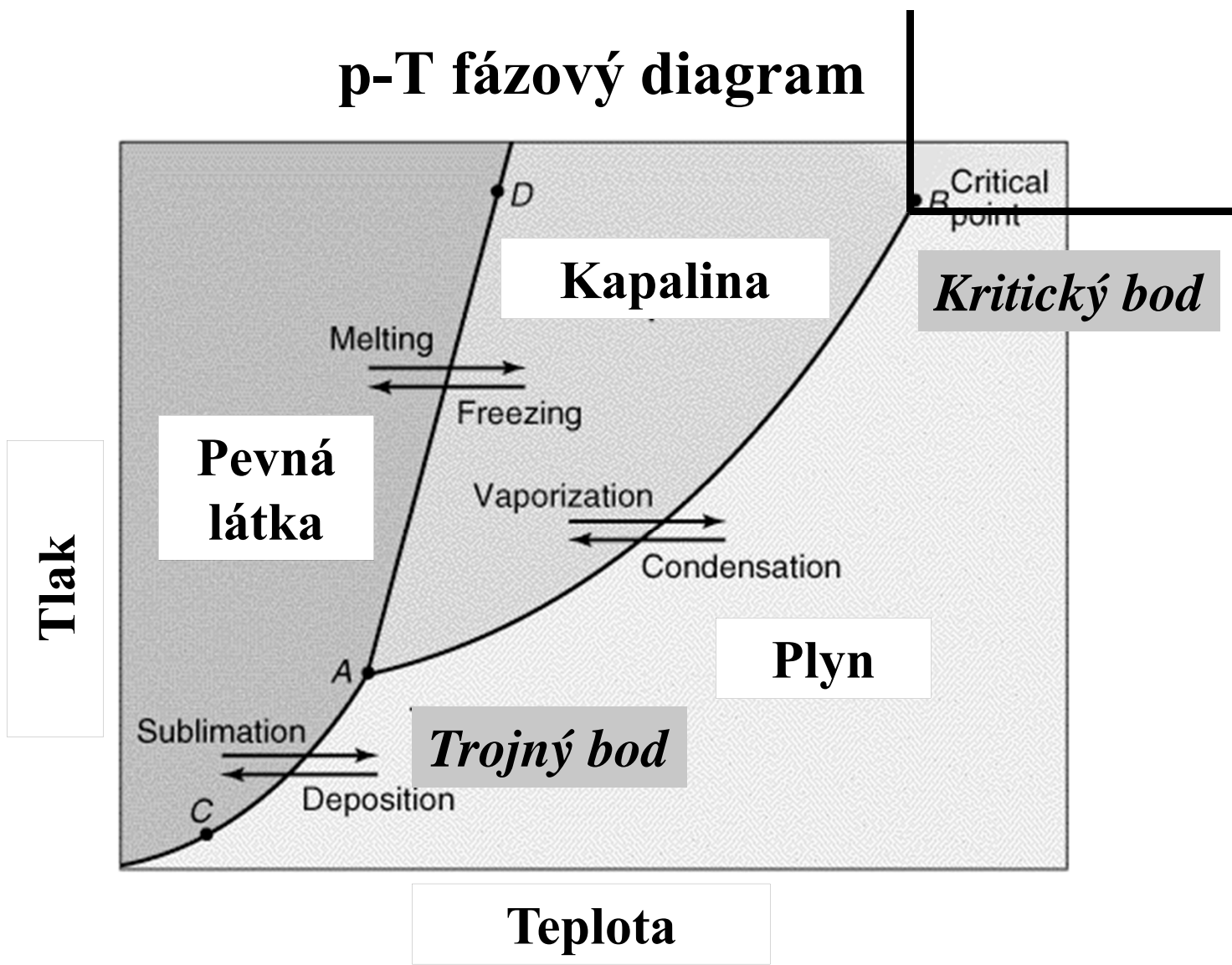
**p** = tezne par (bar)

**T** = teplota (K)

Voda

Teplotní interval (K)	A	B	C
379. - 573.	3.55959	643.748	-198.043
273. - 303.	5.40221	1838.675	-31.737
304. - 333.	5.20389	1733.926	-39.485
334. - 363.	5.07680	1659.793	-45.854
344. - 373.	5.08354	1663.125	-45.622

# p-T fázový diagram



## **p-T fázový diagram**

***Trojný bod*** – Teplota a tlak při nichž jsou tři fáze v rovnováze

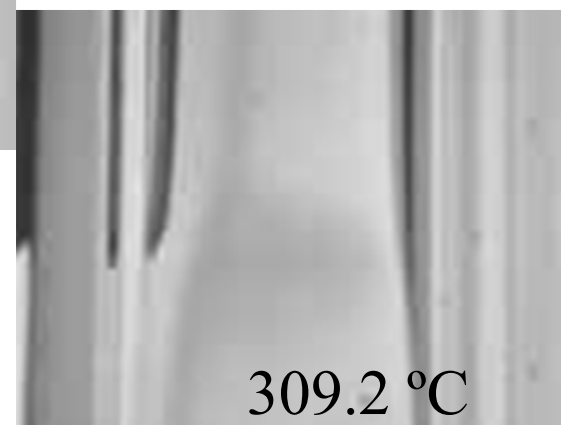
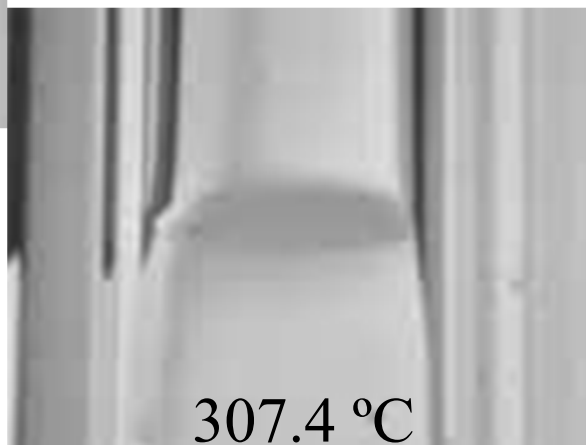
***Kritický bod*** – zakončuje křivku vypařování, nad k. b. jsou kapalná a plynná fáze nerozlišitelné, zmizí meniskus

- ***Kritická teplota*** - minimální teplota pro zkapalnění plynu zvýšeným tlakem. Plyn, který má teplotu vyšší než je k. t., nelze žádným stlačováním zkapalnit
- ***Kritický tlak*** - minimální tlak, který je při k. t. nutný pro zkapalnění plynu

## Kritický bod benzenu

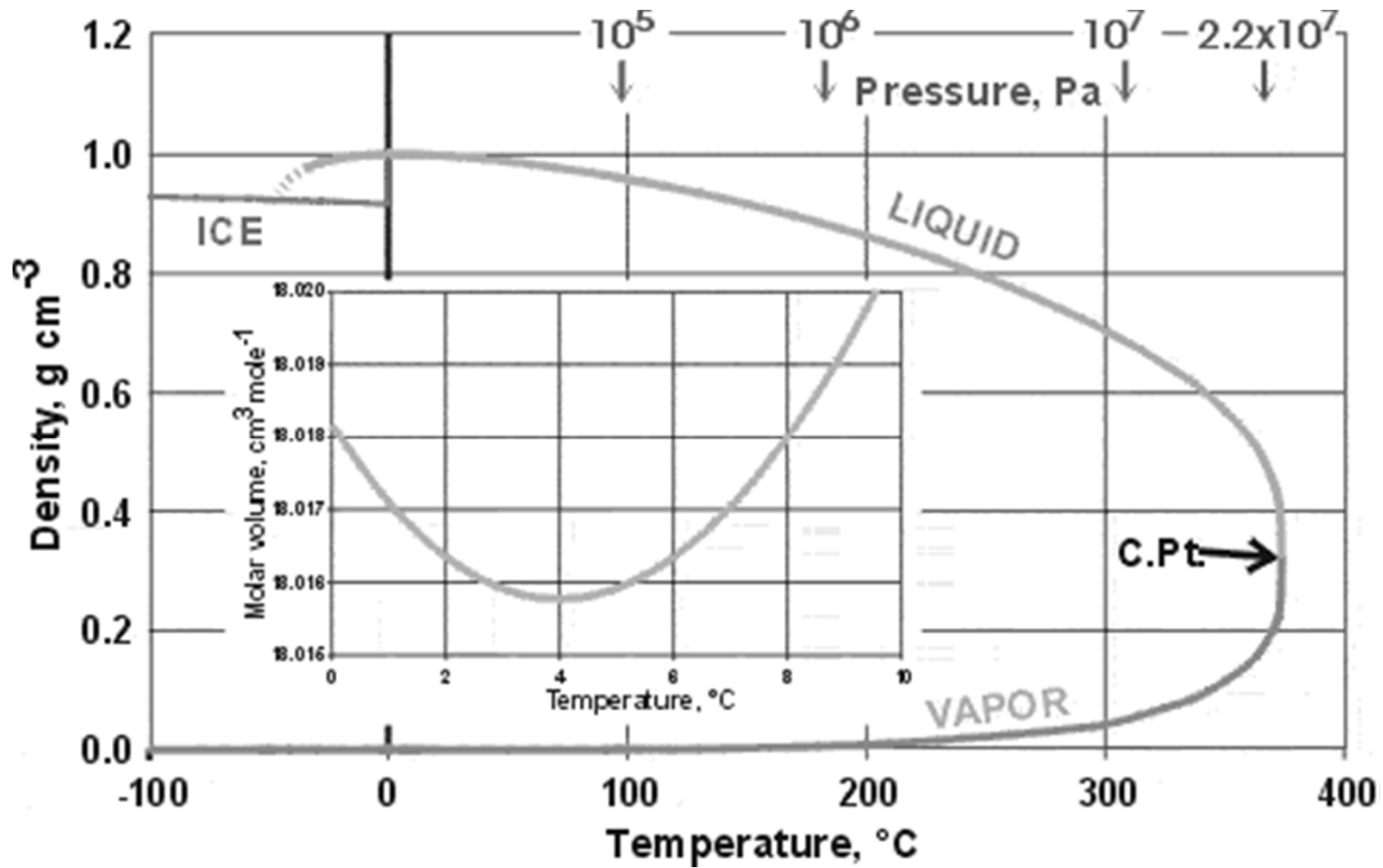


Zmizí fázové rozhraní mezi l a g  
(meniskus)





# Hustota vody (g, l, s)



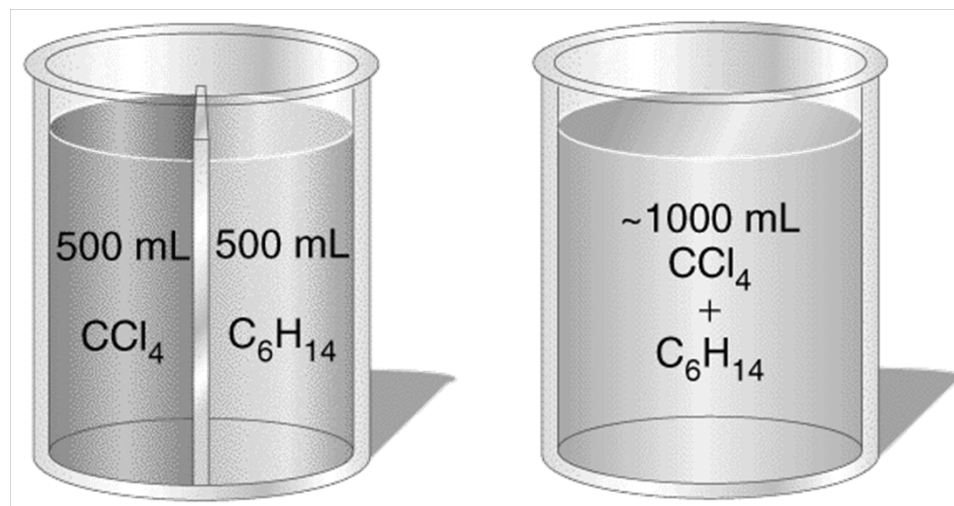
# Difuze

Probíhá v kapalinách a plynech  
v pevných látkách za zvýšené teploty

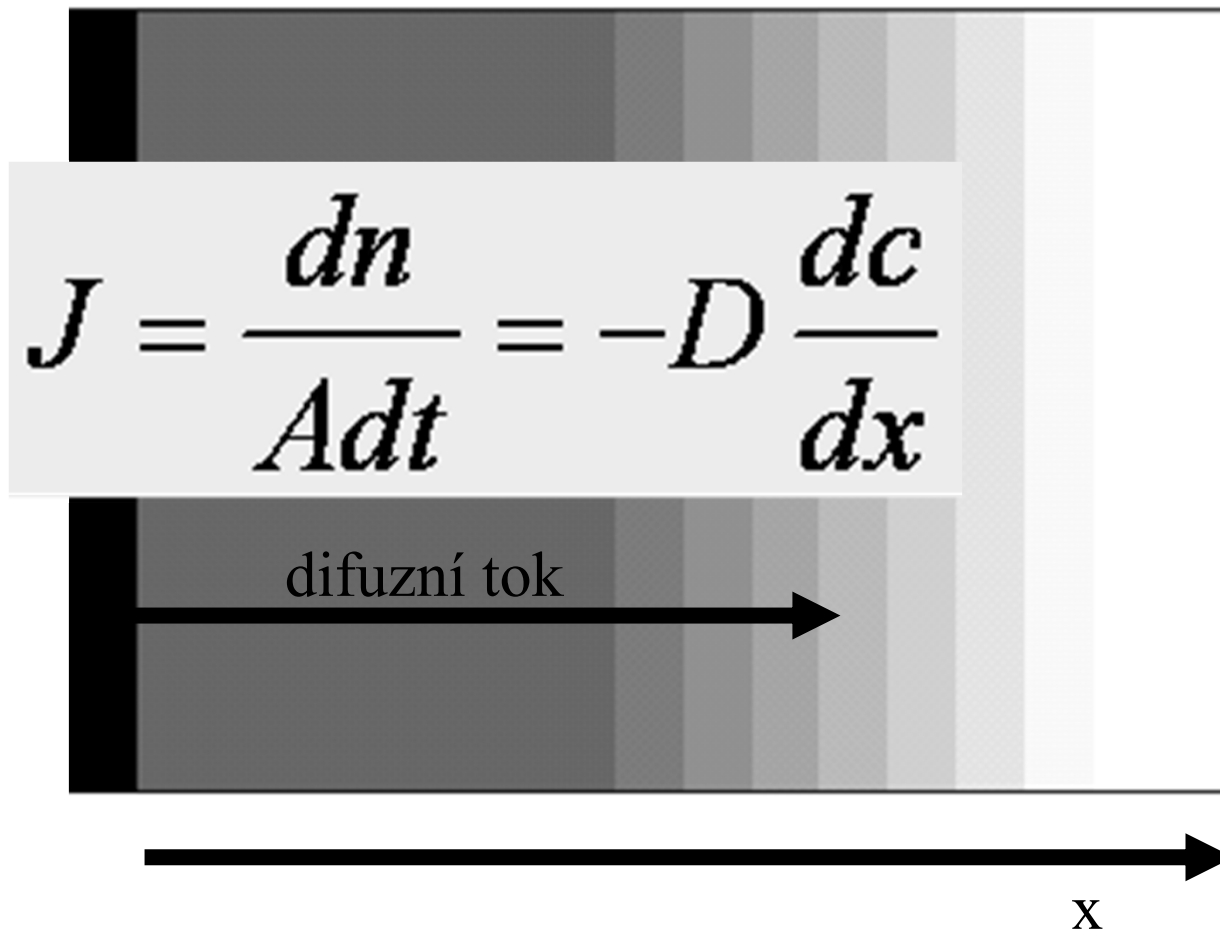
Samovolné míšení látek, přenos hmoty  
Vyrovnání koncentrací  
Výsledek nahodilého pohybu molekul

1. Fickův zákon  
pro difuzní tok  $J$

$$J = \frac{dn}{A dt} = -D \frac{dc}{dx}$$



# 1. Fickův zákon



$J$  = difuzní tok  
[mol s<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>]

$n$  = látkové množství  
[mol]

$D$  = difuzní koeficient  
[m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>]

$dc/dx$  = gradient konc.

$A$  = plocha [m<sup>2</sup>]