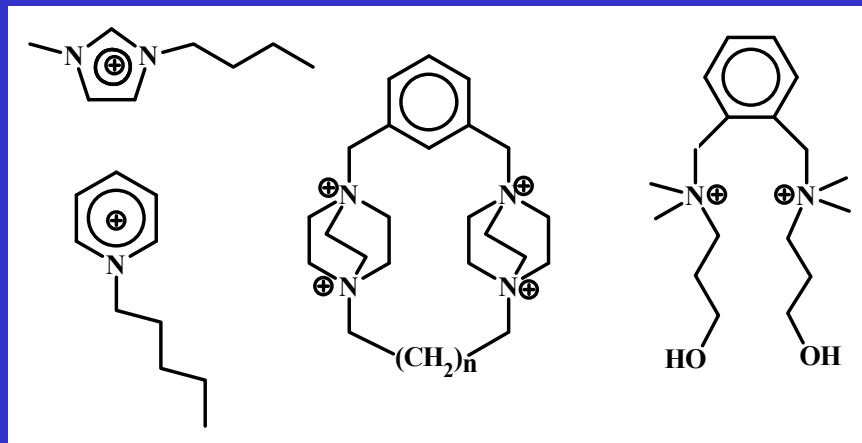


# Kapaliny

**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



$\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ ,  
 $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,

## Děrová teorie kapalin

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

**Kapaliny** – stejné vzdálenosti nejbližších susedů 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

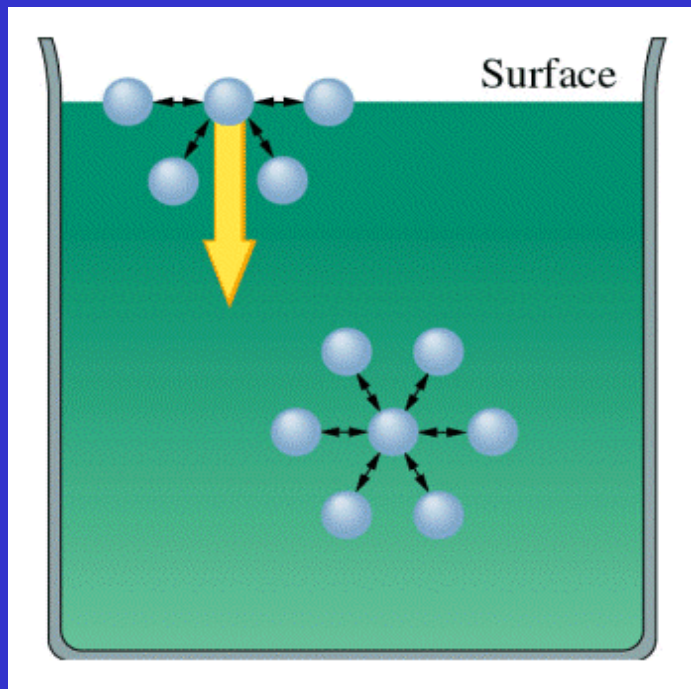
Dva druhy molekul v kapalinách:

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 m<sup>2</sup> nového povrchu  
[N m<sup>-1</sup> = J m<sup>-2</sup>]

# 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

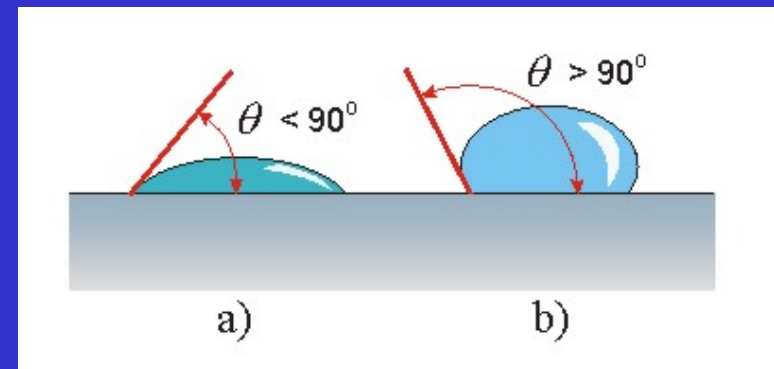
Rozhraní ( $T = 20\text{ °C}$ )  $\gamma$ , Povrchové napětí [ $\text{mJ m}^{-2}$ ]

Voda / Vzduch 72,75

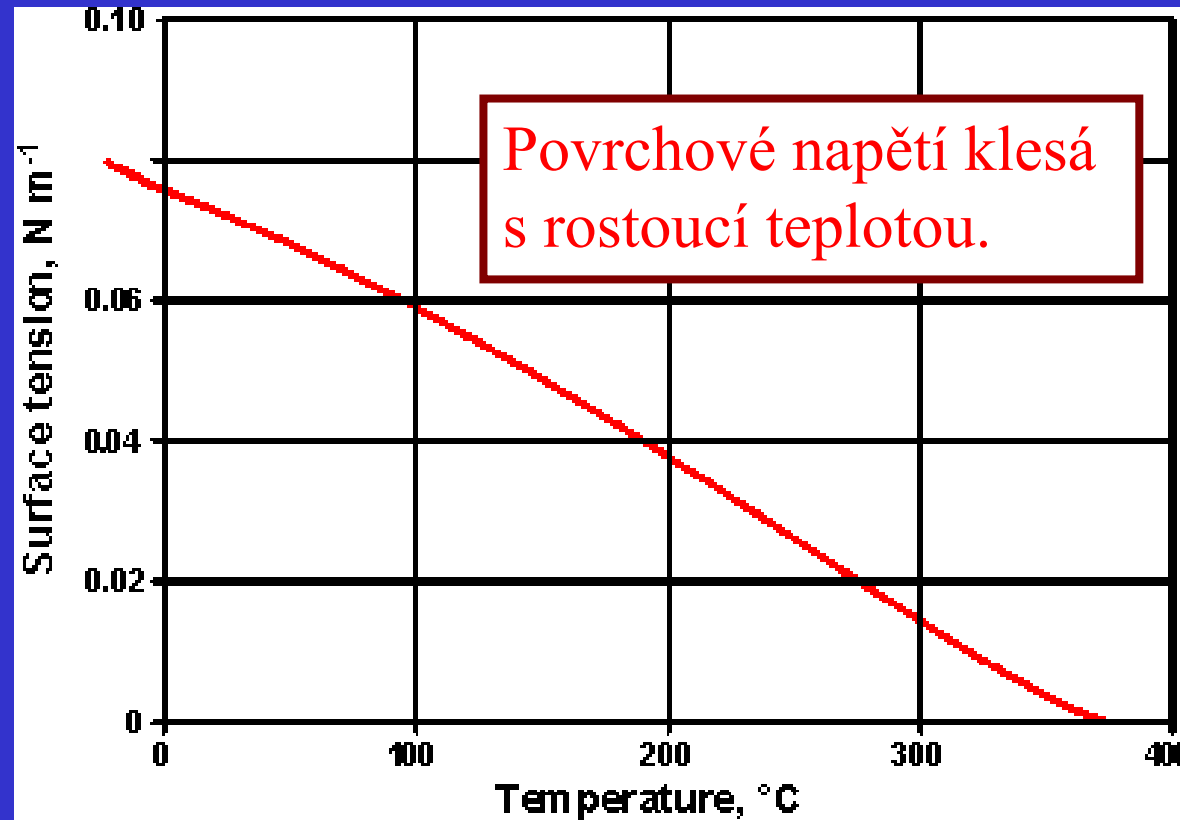
Hg / Vzduch 472

Benzen / Vzduch 28,88

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

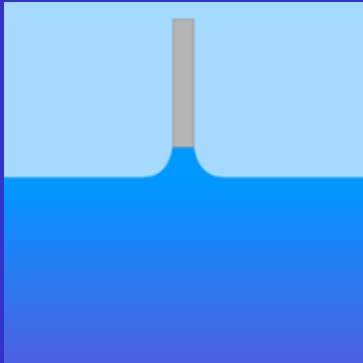


## Povrchové napětí vody

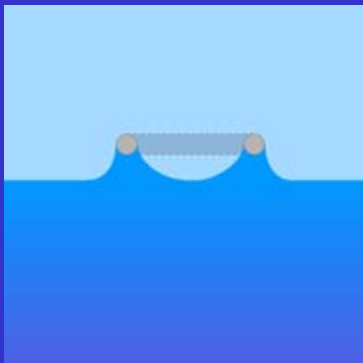


Mytí teplou vodou

## Měření povrchového napětí

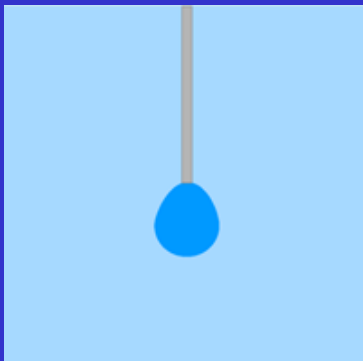


Tensiometr  
Destička - Wilhelmy



Tensiometr  
Kroužek – DeNouy

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



Visící kapka

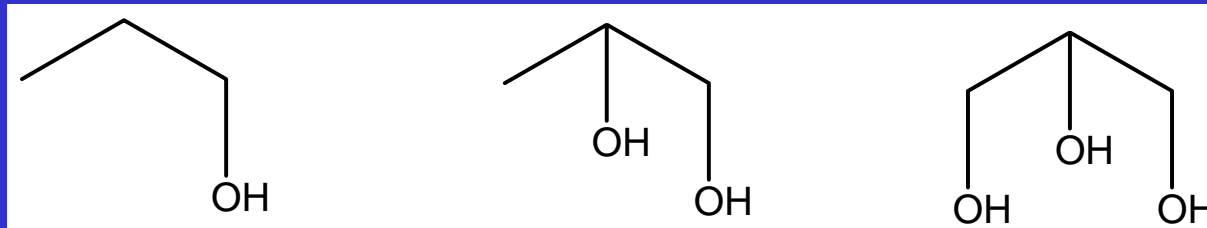
$$\gamma = \frac{dE}{dS}$$



# Viskozita

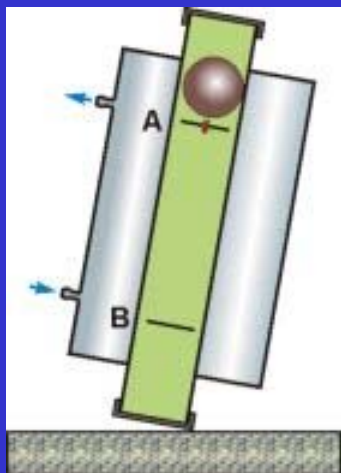
Vnitřní tření, odpor kapaliny k toku

Roste s rostoucími mezimolekulovými silami:



Roste s délkou řetězce, proplétání

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



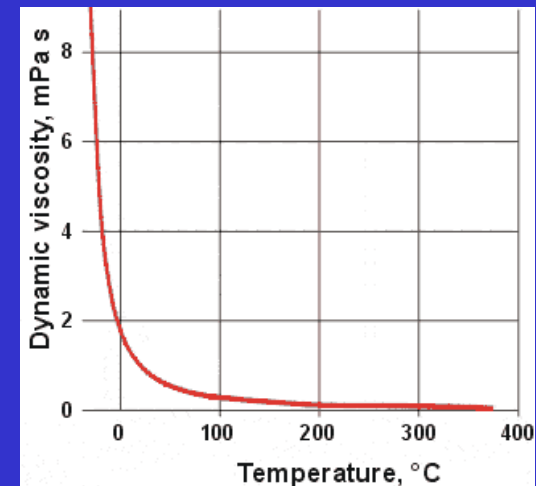
## Stokesova rovnice

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

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

$$r = \text{poloměr kuličky}$$

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



## 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)

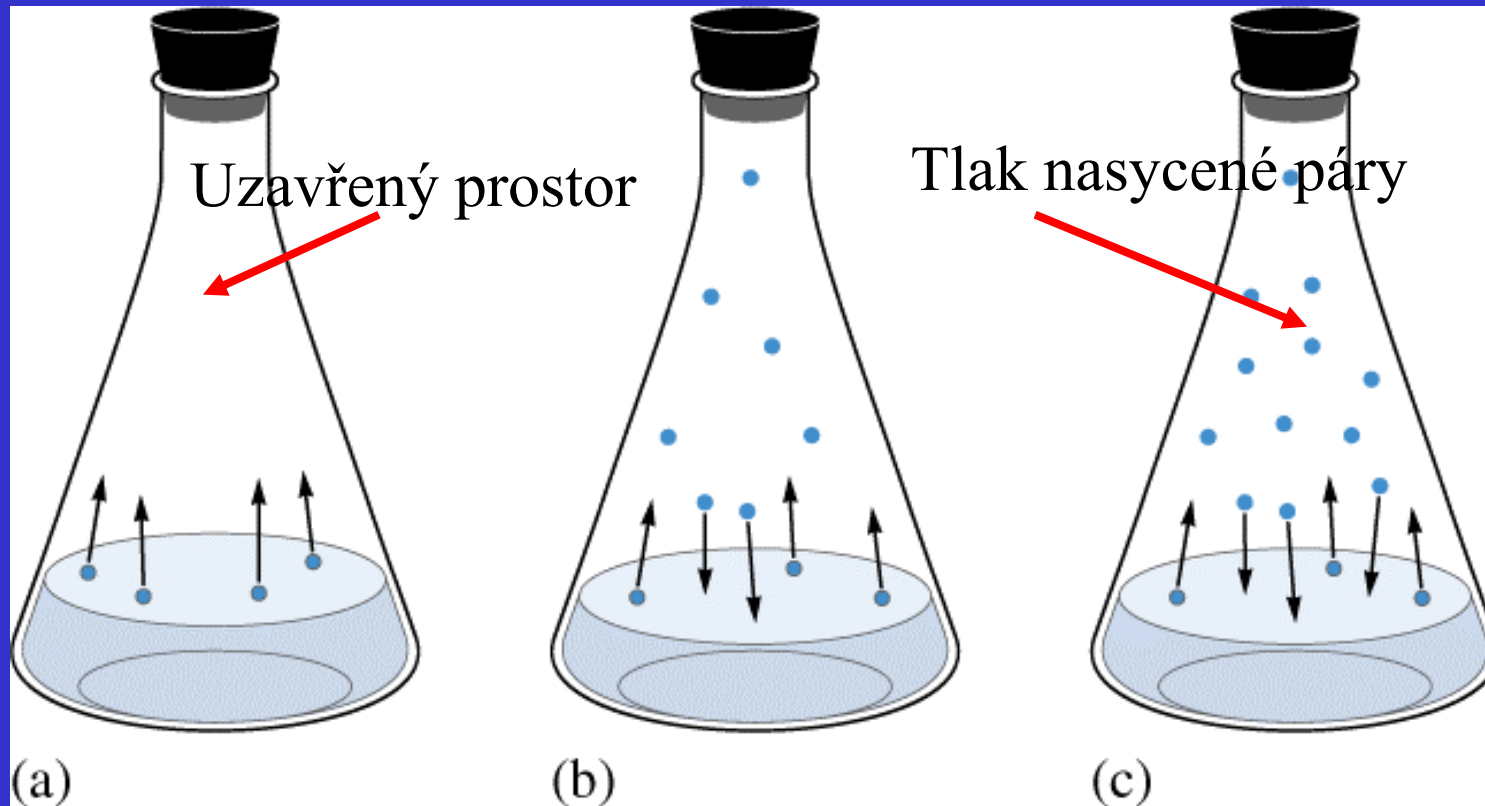
Odpařování kapaliny = Odcházejí **energeticky bohaté molekuly** – kapalina se ochlazuje

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

Výparné a kondenzační teplo

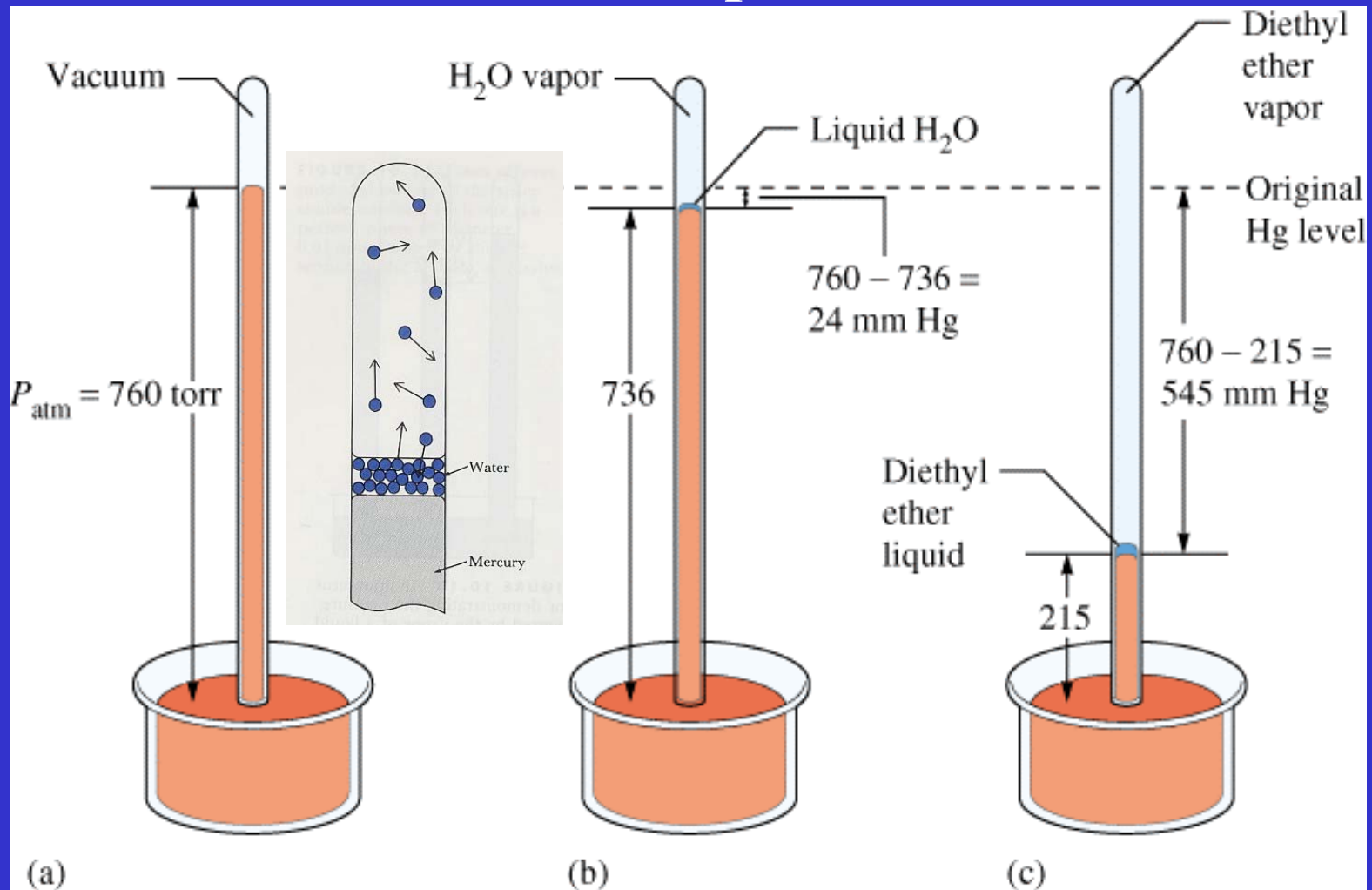
$$\Delta H_{\text{výparné}} > 0 \text{ endo} \quad \Delta H_{\text{kondenzační}} < 0 \text{ exo}$$

# Tenze par = tlak nasycené páry



Dynamická rovnováha

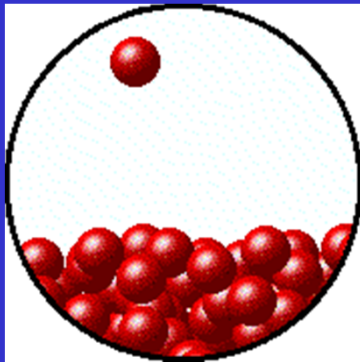
# Tenze par



$$760 \text{ torr} = 101,325 \text{ kPa}$$

# Tenze par = tlak nasycené páry

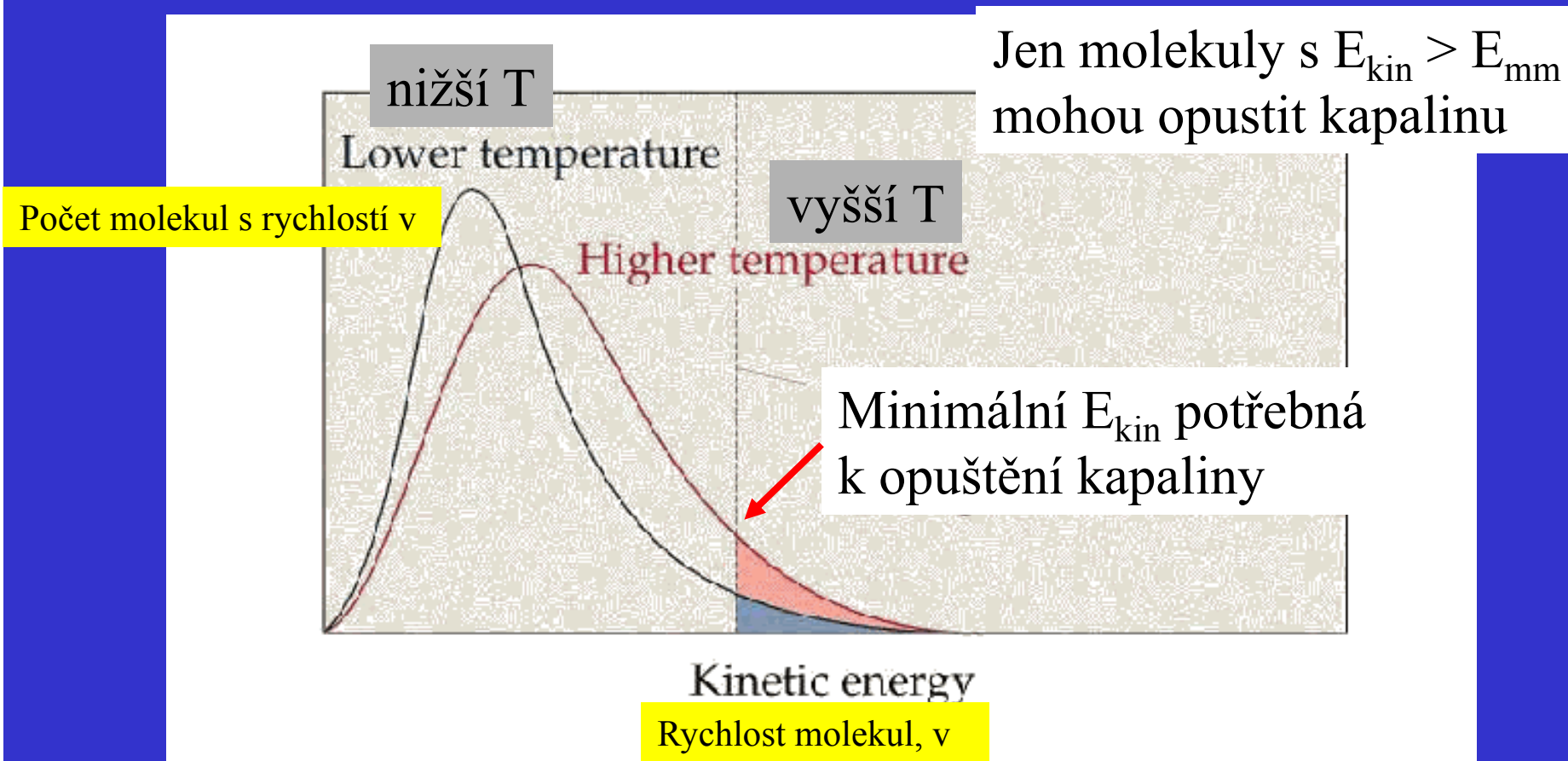
Tenze par roste s teplotou (760 torr = 101,325 kPa)



| 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

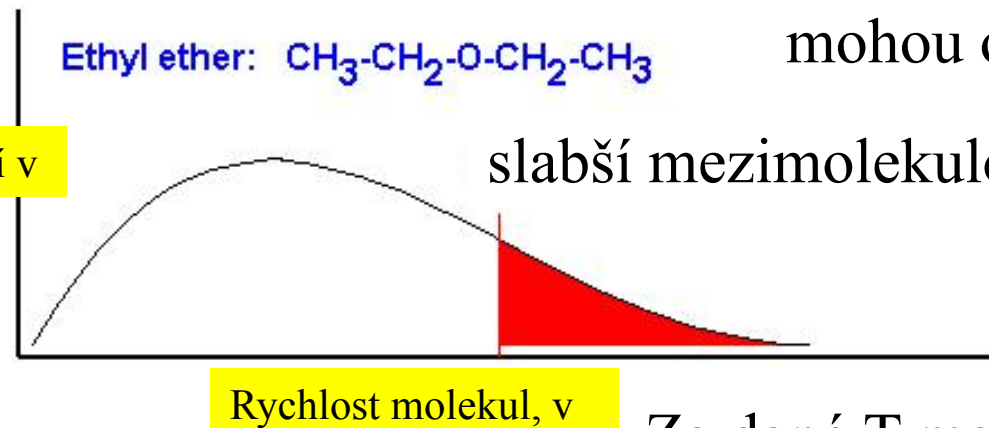


Tenze par roste s teplotou

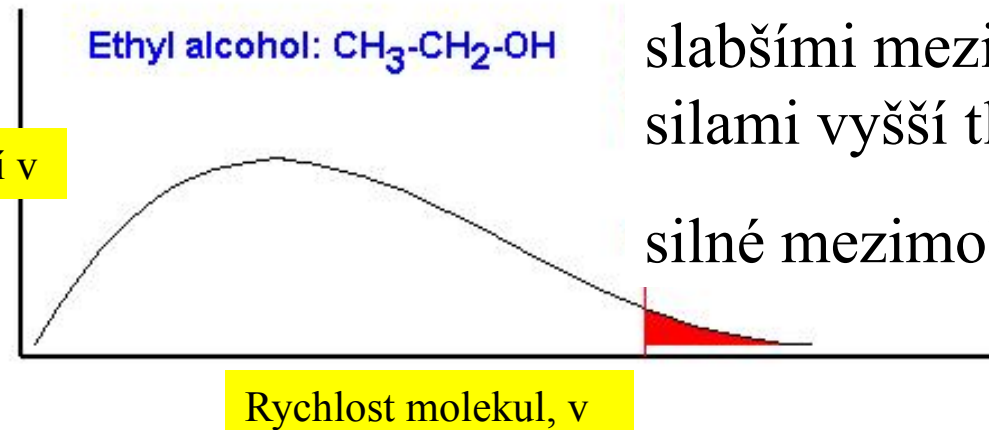
# Tenze par z hlediska kinetické teorie

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

Počet molekul s rychlostí  $v$



Počet molekul s rychlostí  $v$



Za dané  $T$  mají látky se  
slabšími mezimolekulovými  
síly vyšší tlak par

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

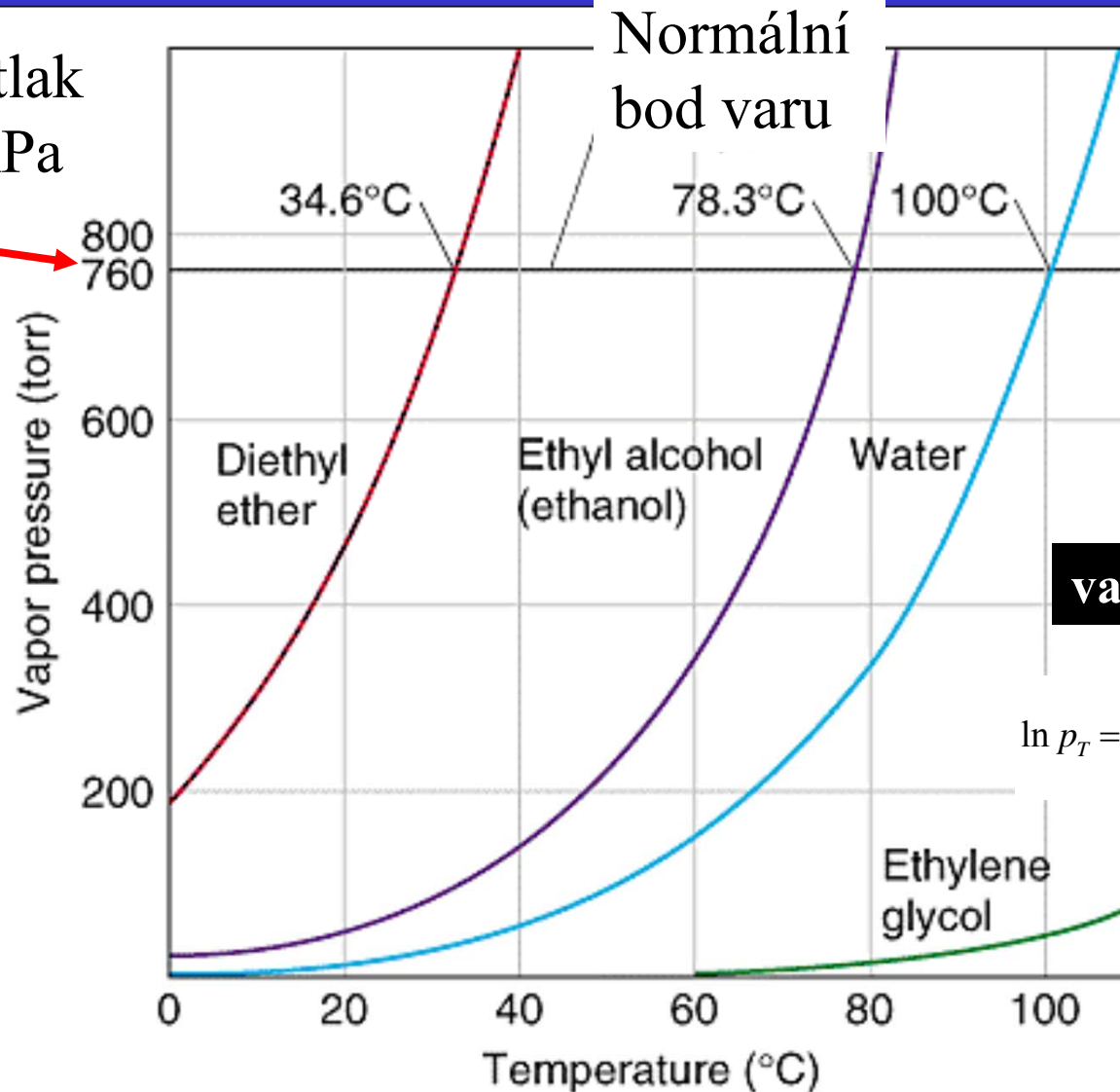
Normální bod sublimační = teplota, při které se vyrovná tenze par pevné látky s vnějším tlakem 101,325 kPa

**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



$$K = P_{\text{var}}$$

**van't Hoffova rovnice**

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

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

## 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

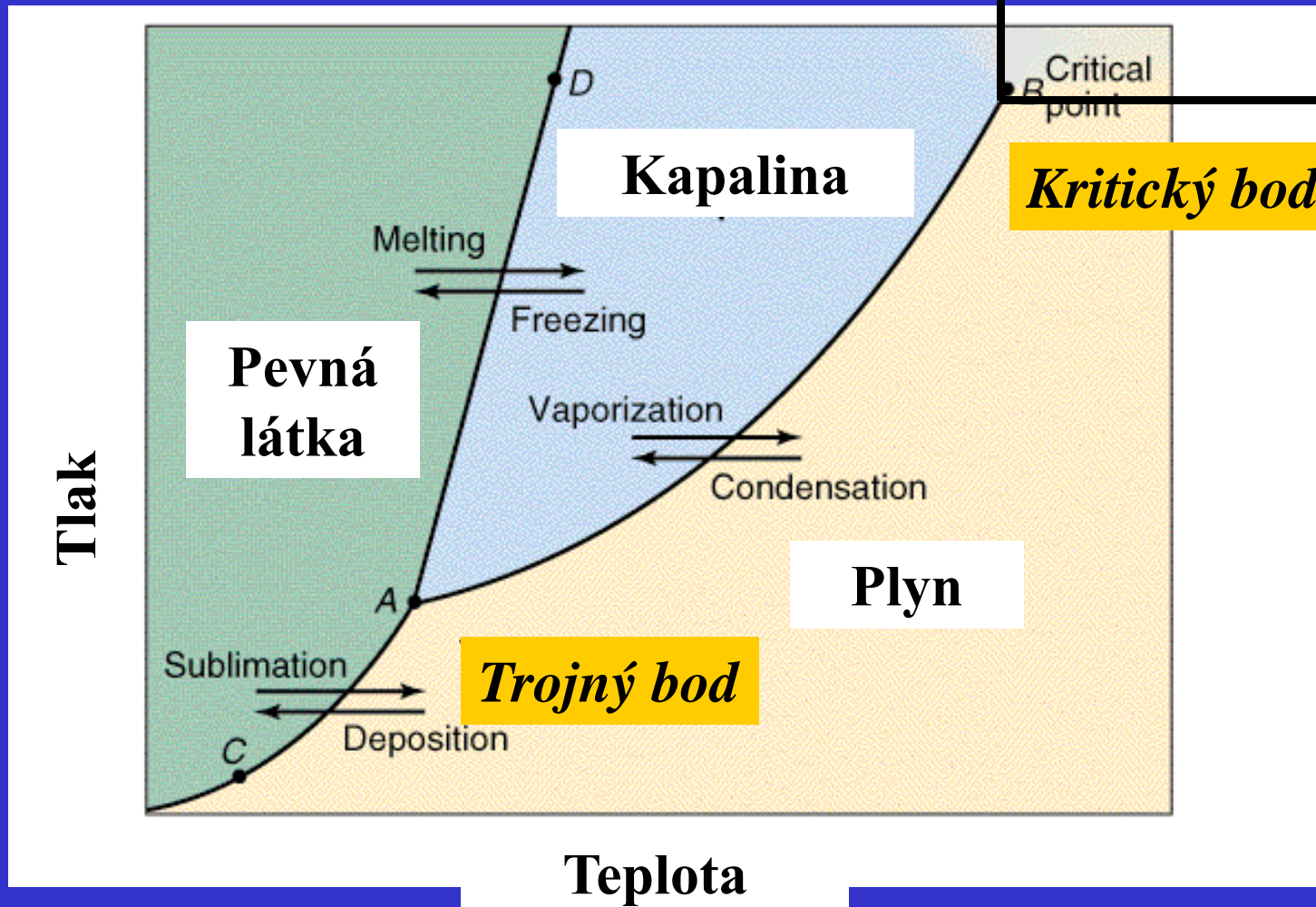
$$\log_{10} p = A - \frac{B}{C + T}$$

$p$  = 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

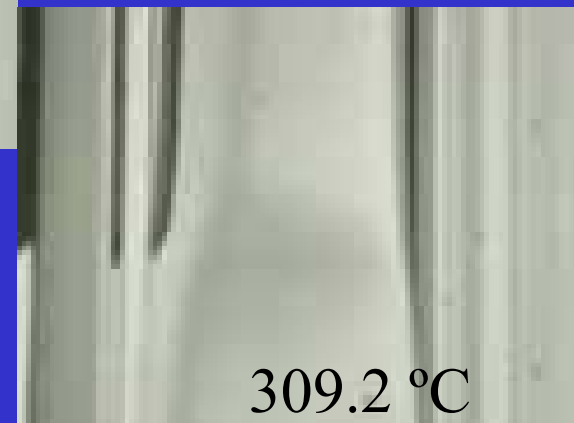
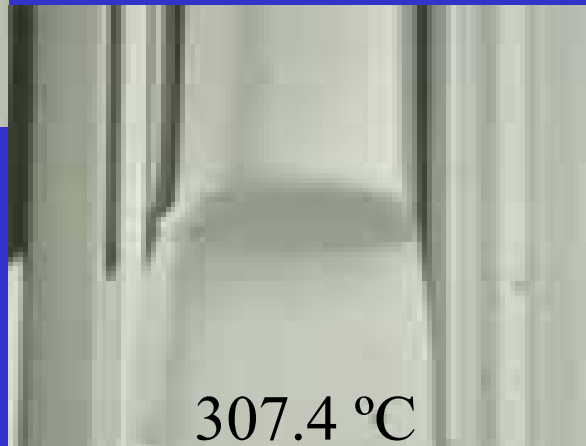
*Kritický bod* – zakončuje křivku vypařování, nad k. b. jsou kapalná a plynná fáze nerozlišitelné, zmizí meniskus

- *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

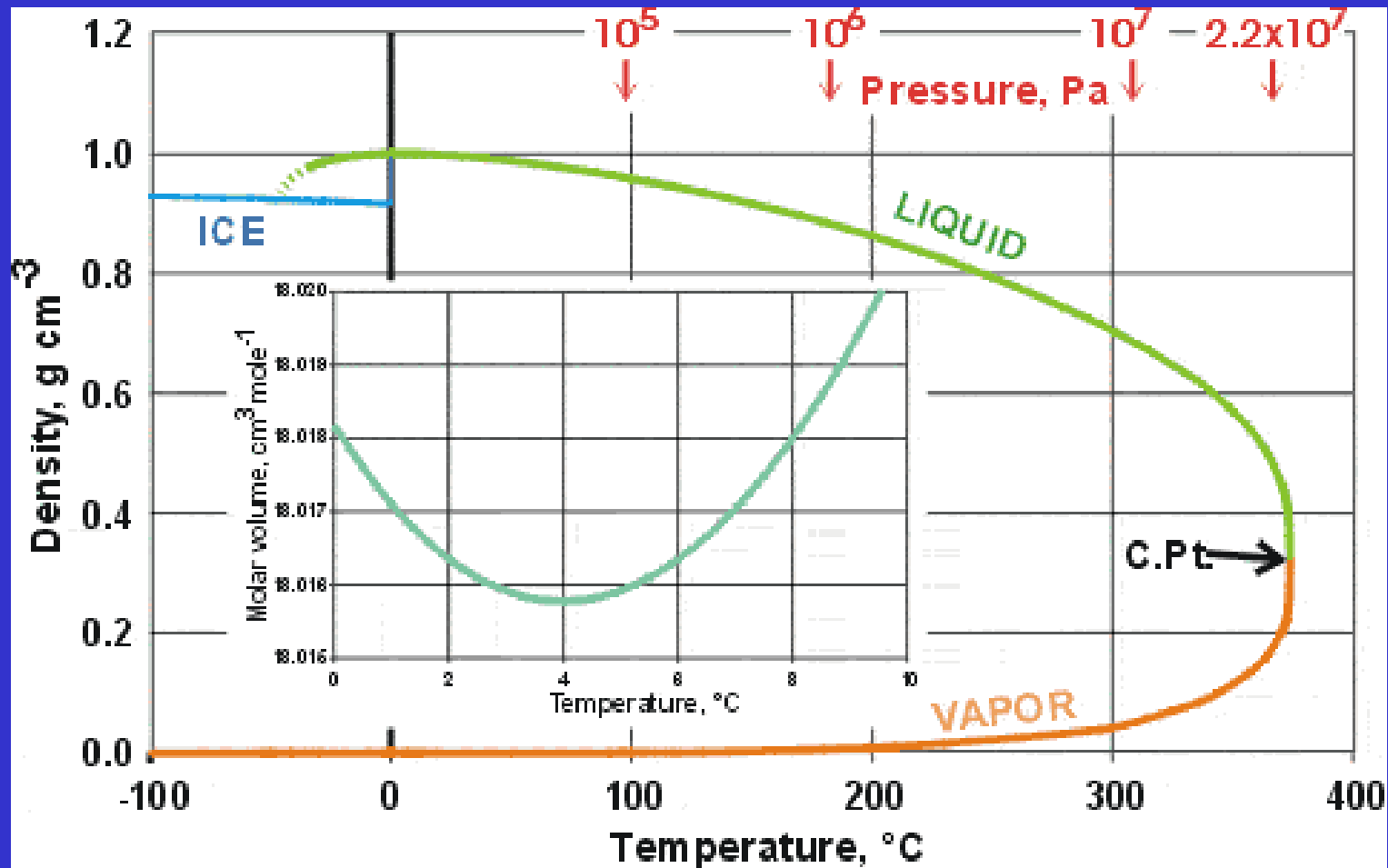


Zmizí fázové rozhraní mezi l a g  
(meniskus)





# Hustota vody (g, l, s)



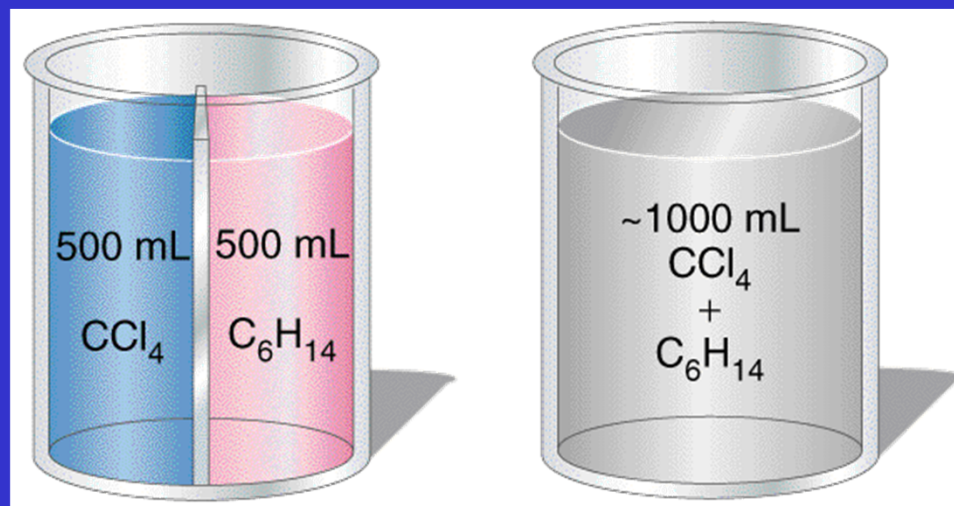
# Difuze

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

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

difuzní tok



x

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>]