

FÁZOVÉ ROVNOVÁHY

Kritérium rovnováhy $dG = dG^\alpha + dG^\beta + \dots + dG^f = 0$
 $dG^f = \sum \mu_i^f \cdot dn_i^f$

pro k -složkový f -fázový systém:

$$\begin{aligned} \mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots = \mu_1^f \\ \mu_2^\alpha &= \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots = \mu_2^f \\ &\vdots \\ \mu_k^\alpha &= \mu_k^\beta = \mu_k^\gamma = \dots = \mu_k^f \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T^\alpha &= T^\beta = T^\gamma = \dots = T^f \\ p^\alpha &= p^\beta = p^\gamma = \dots = p^f \end{aligned}$$

Gibbsův fázový zákon:

$$v = k - f + 2 - C$$

• JEDNOSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

Fázové pravidlo pro jednosložkovou soustavu ($k = 1$)

$$v = 3 - f,$$

tři různé případy:

- Systém je tvořen jen **jedinou fází**, $f = 1$
 plynná (g),
 kapalná (l)
 některou z pevných modifikací ($s^\alpha, s^\beta \dots$).

$v = 2$; je možno měnit nezávisle teplotu i tlak v širokých mezích



- V soustavě jsou v rovnováze **dvě fáze** (koexistující fáze)
 plynná – kapalná (g–l)
 kapalná – pevná (l–s)
 plynná – pevná (g–s)
 dvě pevné ($s^\alpha - s^\beta$)

$$v = 3 - 2 = 1$$

- V soustavě jsou v rovnováze **tři fáze**, $v = 3 - 3 = 0$.

• VÍCESLOŽKOVÉ SOUSTAVY

Dvosložkové systémy $v = 2 - f + 2 = 4 - f$

☞ Rovnováha kapalina-pára ($f = 2, v = 2$)

- ♣ ideální systémy
- ♣ reálné systémy
- ♣ zředěné roztoky
- ♠ netěkavých látek
- ♠ plynů

☞ Rovnováha kapalina (ℓ_1) - kapalina (ℓ_2)

☞ Rovnováha kapalina (ℓ_1) - kapalina (ℓ_2) – pára (g)

☞ Rovnováha kapalina (ℓ) – tuhá látka (s)

Třísložkové systémy $v = 3 - f + 2 = 5 - f$

☞ Tři kapalné složky

☞ Pevná látka a dvě kapaliny

☞ Dvě pevné látky a kapalina

JEDNOSLOŽKOVÉ FÁZOVÉ ROVNOVÁHY

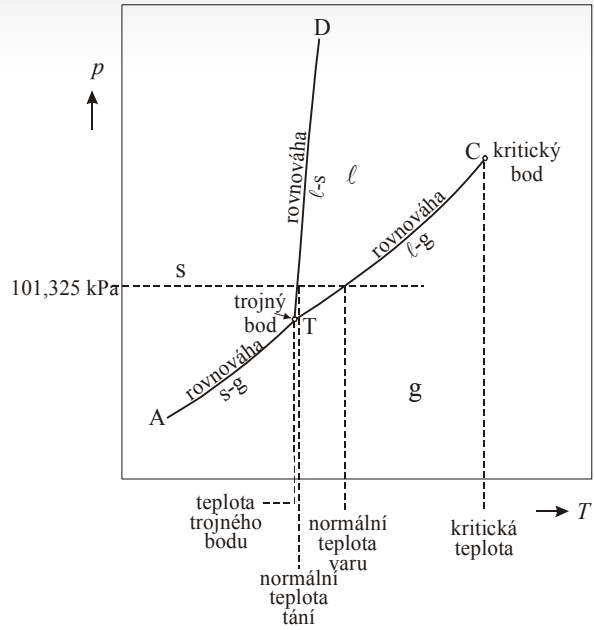
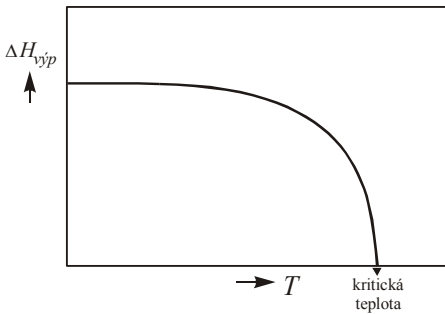
Clapeyronova a Clausiova-Clapeyronova rovnice

Integrace, závislost $\Delta_{\text{vyp}}H_m$ na teplotě

$$\Delta_{\text{vyp}}H_m = b + cT:$$

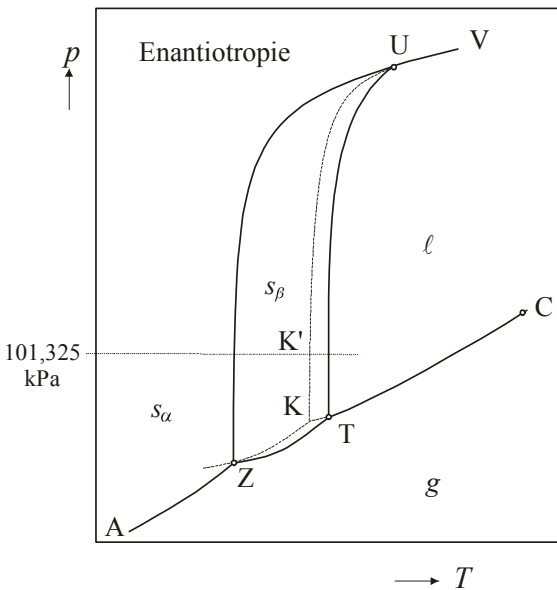
$$\ln p^s = A - \frac{b}{RT} + \frac{c}{R} \ln T = A + \frac{B}{T} + C \ln T$$

Antoineova rovnice: $\ln p^s = A - \frac{B}{t+C}$



Přechody mezi modifikacemi v tuhé fázi:

Enantiotropie vratná přeměna - přechod mezi fázemi může probíhat v obou směrech, $\alpha \leftrightarrow \beta$;



- AZ - rovnováha $s_\alpha + g$ - teplotní závislost tlaku nasycené páry nad modifikací α
- ZT - rovnováha $s_\beta + g$ - teplotní závislost tlaku nasycené páry nad modifikací β
- Z - trojný bod (bod zvratu) - rovnováha $s_\alpha + s_\beta + g$ - vratná přeměna $\alpha \rightleftharpoons \beta$
 - zvýšením teploty dojde k přechodu $\alpha \rightarrow \beta$, jejím snížením k přechodu $\beta \rightarrow \alpha$, oba přechody možno libovolně opakovat
- TC - rovnováha $l + g$ - teplotní závislost tlaku nasycené páry nad kapalnou fází
- C - kritický bod
- T - stabilní trojný bod modifikace β (leží nad bodem zvratu); rovnováha $s_\beta + l + g$
- ZU - rovnováha $s_\alpha + s_\beta$ - představuje závislost rovnovážných teplot modifikační přeměny α/β na tlaku,
- TU - rovnováha $s_\beta + l$ - tlaková závislost teploty tání modifikace β .

U - trojný bod $s_\alpha + s_\beta + l$ za velmi vysokých tlaků

UV - rovnováha $s_\alpha + l$ (nad bodem U je stabilní jen modifikace α - u některých soustav může při podstatném zvýšení tlaku přejít enantiotropie v monotropii)

--- metastabilní stavy - při rychlých teplotních změnách - modifikace α projde bodem Z beze změny a při teplotě odpovídající bodu K roztaje

K - metastabilní trojný bod - rovnováha podchlazená kapalina, metastabilní tuhá modifikace α a pára

ZK - rovnováha metastabilní $s_\alpha + g$

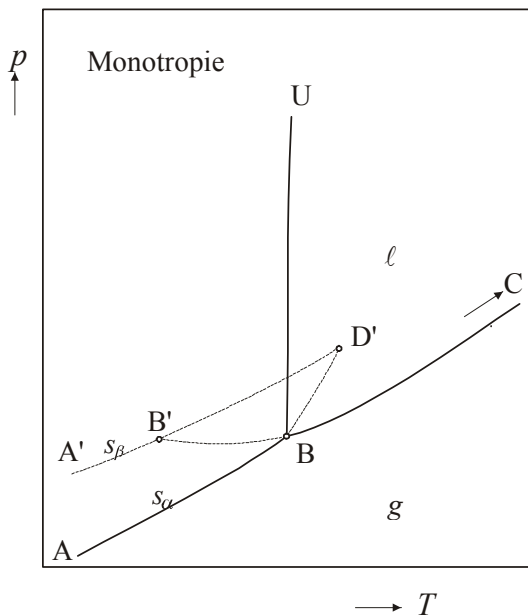
KT - teplotní závislost tlaku páry nad metastabilní kapalinou

KU - rovnováha metastabilní $s_\alpha + l$ - teplotní závislost teploty tání metastabilní α

K' - normální bod tání metastabilní α

Známým příkladem enantiotropické přeměny je přeměna kosočtverečné a jednoklonné síry (uvedený diagram platí právě pro síru; α = kosočtverečná, β = jednoklonná).

Monotropie - *nevratná* přeměna $\beta \rightarrow \alpha$, přechod mezi fázemi může probíhat pouze jednosměrně a to pouze z metastabilní modifikace (β) na modifikaci stabilní (α), (např. bílý a červený fosfor)



- BC - rovnováha $l + g$ - teplotní závislosti tlaku nasycené páry nad kapalinou,
- BU - rovnováha $s_\alpha + l$ - teplotní závislosti tlaku nasycené páry nad stálou modifikací α
- AB - rovnováha $s_\alpha + g$ - teplotní závislosti tlaku nasycené páry nad stálou modifikací α
- C - kritický bod
- B - stabilní trojný bod modifikace α - rovnováha $s_\alpha + l + g$
- A'B' - rovnováha $s_\beta + g$ - teplotní závislost tlaku nasycené páry nad modifikací β , nestabilní v celé oblasti svého výskytu; její tlak páry (a tím i Gibbsova energie) je při všech teplotách vyšší než tlak páry modifikace α jakmile jednou proběhne samovolná přeměna $\beta \rightarrow \alpha$, není možno vrátit se k modifikaci β přímo (modifikaci α je nutno nejprve roztavit a kapalinu pak podchladiť až na teplotu bodu B', kdy z ní může modifikace β vykristalovat)
- B'B - rovnováha metastabilní $s_\alpha + l$ - tlaková závislost teploty tání modifikace α
- B' - trojný bod - rovnováha metastabilní $s_\beta + l + g$
- D' - hypotetický bod zvratu - přeměna $\alpha \rightarrow \beta$, - leží hluboko v metastabilní oblasti, (dokonce výše než body tání), nelze jej dosáhnout

VÍCESLOŽKOVÉ FÁZOVÉ ROVNOVÁHY

Rovnováha kapalina-pára $l - g$

intenzivní kritérium rovnováhy - rovnost chemických potenciálů:

$$\mu_i^{(g)}(T, p, g) = \mu_i^{(l)}(T, p, l)$$

$$p \cdot y_i \cdot \varphi_i(T, p) = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^s \cdot \varphi_i(T, p_i^s)$$

Dvousložkový systém: $y_1 \cdot p = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot p_1^s$, $y_2 \cdot p = x_2 \cdot \gamma_2 \cdot p_2^s$

$$p = p_1 + p_2 = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot p_1^s + x_2 \cdot \gamma_2 \cdot p_2^s = x_1 (p_1^s \cdot \gamma_1 - p_2^s \cdot \gamma_2) + p_2^s \cdot \gamma_2 \quad , \quad x_1 = \frac{p - p_2^s \cdot \gamma_2}{p_1^s \cdot \gamma_1 - p_2^s \cdot \gamma_2}$$

$$p = \frac{p_1^s \cdot \gamma_1 \cdot p_2^s \cdot \gamma_2}{p_1^s \cdot \gamma_1 - y_1 (p_1^s \cdot \gamma_1 - p_2^s \cdot \gamma_2)}$$

$$y_1 = \frac{x_1 \cdot p_1^s \cdot \gamma_1}{p}$$

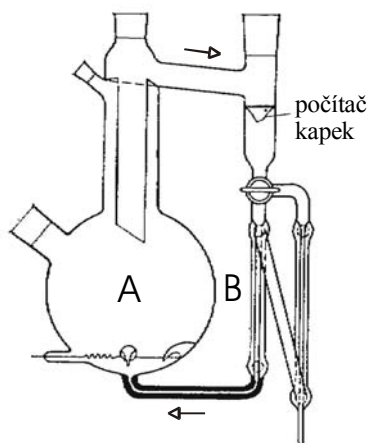
$$y_1 = \frac{x_1 \cdot \gamma_1 \cdot p_1^s}{x_1 \cdot \gamma_1 \cdot p_1^s + x_2 \cdot \gamma_2 \cdot p_2^s} = \frac{x_1 \cdot \gamma_1 \cdot p_1^s}{x_1 (p_1^s \cdot \gamma_1 - p_2^s \cdot \gamma_2) + p_2^s \cdot \gamma_2}$$

$$y_1 = \frac{x_1 \cdot \frac{\gamma_1 \cdot p_1^s(T)}{\gamma_2 \cdot p_2^s(T)}}{x_1 \cdot \left(\frac{\gamma_1 \cdot p_1^s(T)}{\gamma_2 \cdot p_2^s(T)} - \frac{\gamma_2 \cdot p_2^s(T)}{\gamma_2 \cdot p_2^s(T)} \right) + 1} = \frac{x_1 \cdot \alpha_{12}}{x_1 \cdot (\alpha_{12} - 1) + 1}$$

relativní těkavost (separační faktor)

$$\alpha_{12} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{\gamma_1 \cdot p_1^s / p}{\gamma_2 \cdot p_2^s / p} = \frac{\gamma_1 \cdot p_1^s}{\gamma_2 \cdot p_2^s}$$

Měření rovnovážných dat kapalina - pára

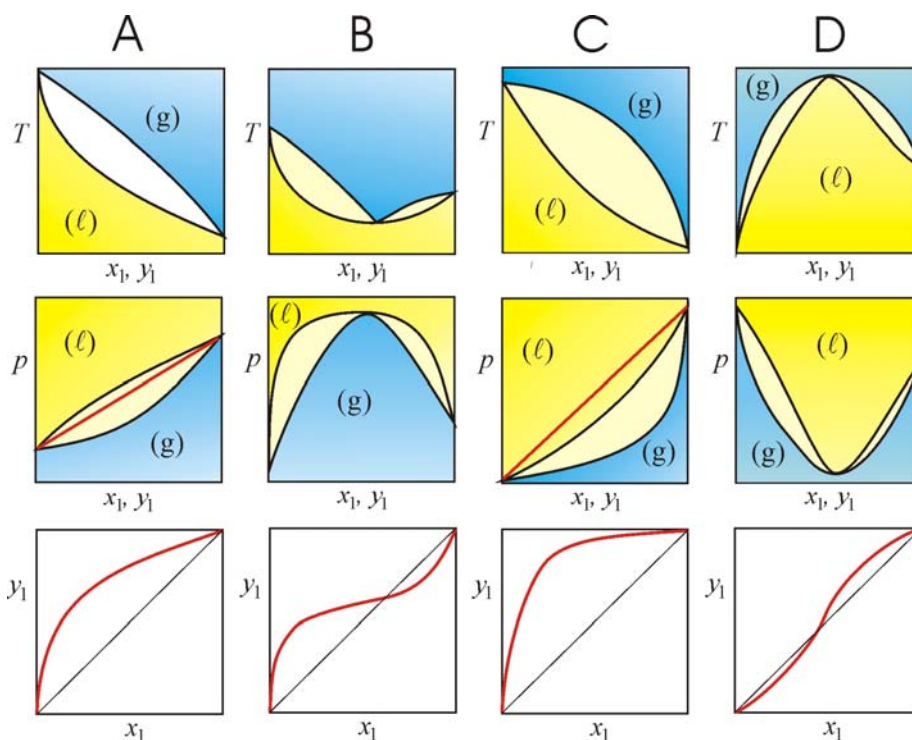


← Cirkulační přístroj

Pára vznikající nad vroucí směsí v baňce A odchází parním vedením (→) a po ztkondenzování se hromadí v předloze B. Po naplnění předlohy se kondenzát vrací do destilační baňky zpětným vedením (←), do něhož bývá zařazeno přepadové zařízení nebo kohout, jímž se zabraňuje přímému míšení kapalin v obou nádobách. Směs se nechá v přístroji cirkulovat tak dlouho, až se dosáhne rovnovážného stavu, který je indikován ustálením teploty. Z baňky A se odebere vzorek rovnovážné kapaliny, z baňky B vzorek rovnovážné páry a zjistí se jejich složení. Tím se získá jeden bod na rovnovážné křivce. V destilační baňce pak změním složení kapaliny a celý postup opakujeme.

kladné odchylky od Raoultova zákona

záporné odchylky od Raoultova zákona



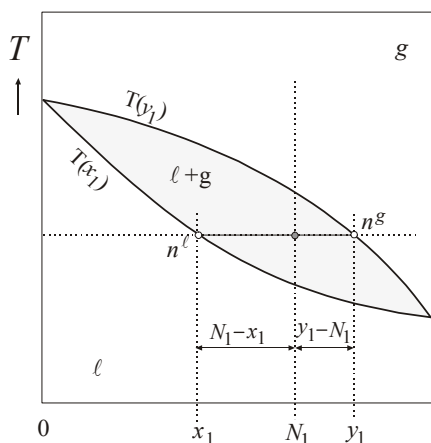
Pro systémy které tvoří azeotrop platí

$$\left. \begin{aligned} x_{1az} \gamma_{1az} p_1^S &= y_{1az} p & , & & x_{1az} &= y_{1az} & , & & \gamma_{1az} p_1^S &= p \\ x_{2az} \gamma_{2az} p_2^S &= y_{2az} p & , & & x_{2az} &= y_{2az} & , & & \gamma_{2az} p_2^S &= p \end{aligned} \right\} \frac{\gamma_{1az} p_1^S}{\gamma_{2az} p_2^S} = 1, \quad \frac{\gamma_{1az}}{\gamma_{2az}} = \frac{p_2^S}{p_1^S}$$

Pákové pravidlo

$$\frac{n^l}{n^g} = \frac{y_1 - N_1}{N_1 - x_1}$$

$$\frac{m^l}{m^g} = \frac{w_1^g - W_1}{W_1 - w_1^l}$$



Stanovení aktivních koeficientů z dat pro rovnováhu kapalina-pára

$$\begin{aligned}
 & \text{Parciální molární veličiny: } \bar{Y}_i = \bar{Y}_{i, \text{ideální}} + Y_i^E \\
 & \text{Pro } V, U, H, C_p \text{ platí } \bar{Y}_{i, \text{ideální}} = Y_{m,i}^\bullet \\
 & \bar{S}_{i, \text{ideální}} = S_{m,i}^\bullet - R \ln x_i \quad [T, p] \quad , \quad \bar{G}_{i, \text{ideální}} = G_{m,i}^\bullet + RT \ln x_i \quad [T, p] \\
 & \text{Nejdůležitější parciální molární veličina ve fázových a chemických rovnováhách:} \\
 & \bar{G}_i = \mu_i = G_{m,i}^\bullet + RT \ln x_i + \bar{G}_i^E \\
 & \text{Lewis a Randall: definice aktivity:} \\
 & RT \ln a_i = \bar{G}_i - (\bar{G}_i)_{\text{zvolený standardní stav}} = \mu_i - (\mu_i)_{\text{zvolený standardní stav}} \\
 & \text{Pro std. stav čistá složka za teploty a tlaku systému} \\
 & RT \ln a_i = \bar{G}_i - G_{m,i}^\bullet = \mu_i - G_{m,i}^\bullet \\
 & \text{kde } a_i = x_i \cdot \gamma_i \\
 & RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \underbrace{\mu_i}_{G_{m,i}^\bullet + RT \ln x_i + \bar{G}_i^E} - G_{m,i}^\bullet \\
 & RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i^E \\
 & \text{Pro } G^E \text{ platí } G^E = \sum x_i \bar{G}_i^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i
 \end{aligned}$$

Aktivní koeficienty - ze závislosti G^E/RT na složení (empirické a semiempirické rovnice):

Rovnice pro striktně regulární roztok

$$\frac{G^E}{RT} = b x_1 x_2 \quad , \quad \ln \gamma_1 = b x_2^2 \quad , \quad \ln \gamma_2 = b x_1^2$$

Redlichova-Kisterova rovnice

$$\begin{aligned}
 \frac{G^E}{RT} &= x_1 x_2 \left[b + c (x_1 - x_2) + d (x_1 - x_2)^2 + \dots \right] \\
 \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[b + c (4x_1 - 1) + d (x_1 - x_2) \cdot (6x_1 - 1) + \dots \right] \\
 \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[b + c (1 - 4x_2) + d (x_1 - x_2) \cdot (1 - 6x_2) + \dots \right]
 \end{aligned}$$

Margulesova tříkonstantová rovnice

$$\begin{aligned}
 \frac{G^E}{RT} &= x_1 x_2 \left[x_1 B + x_2 A - x_1 x_2 D \right] \\
 \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[A + 2x_1 (B - A - D) + 3x_1^2 D \right] \\
 \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[B + 2x_2 (A - B - D) + 3x_2^2 D \right]
 \end{aligned}$$

Van Laarova dvoukonstantová rovnice

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{x_1 x_2 A B}{x_1 A + x_2 B} \quad , \quad \ln \gamma_1 = \frac{A}{\left(1 + \frac{x_1 A}{x_2 B}\right)^2} \quad , \quad \ln \gamma_2 = \frac{B}{\left(1 + \frac{x_2 B}{x_1 A}\right)^2}$$

Příklad zpracování experimentálních dat

Hexan(1)-Benzen(2)
 $p = \text{konst} = 101,325 \text{ kPa}$

$\log p_i^s / (\text{kPa}) = A - \frac{B}{t + C}$

Tlak páry čistých složek - Antoineova rovnice			
	A	B	C
Hexan(1)	6,00431	1172,04	224,403
Benzen(2)	6,01077	1204,682	220,078

Korelace dat Van Laarovou rovnicí
 $A_{12} = 0,473$
 $A_{21} = 0,387$

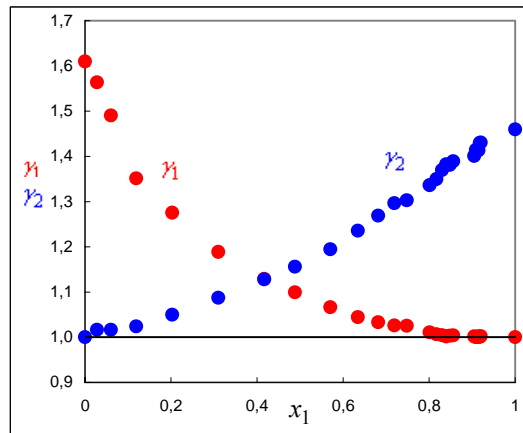
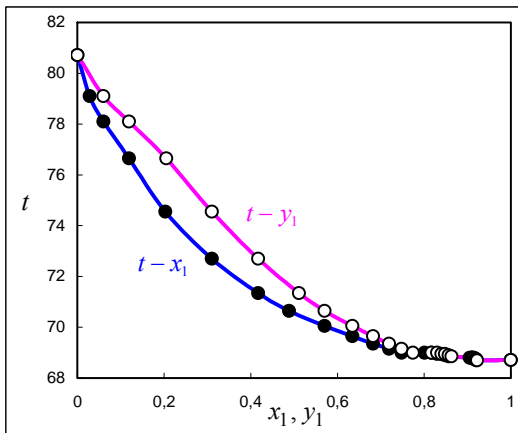
$$t_{\text{nbv}2} = \frac{1204,682}{6,01077 - \log 101,325} - 220,078$$

$$\begin{aligned} y_1 \cdot p &= x_1 \cdot \gamma_1 \cdot p_1^s \\ y_2 \cdot p &= x_2 \cdot \gamma_2 \cdot p_2^s \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{y_1 \cdot p}{x_1 \cdot p_1^s} \\ \gamma_2 &= \frac{y_2 \cdot p}{x_2 \cdot p_2^s} \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{x_1 A_{12}}{x_2 A_{21}}\right)^2} \quad \ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{x_2 A_{21}}{x_1 A_{12}}\right)^2}$$

experimentální data			vypočteno Antoineovy rovnice		vypočteno z experimentu		vypočteno z van Laarovy rovnice	
t / °C	x ₁	y ₁	p ₁ ^s / kPa	p ₂ ^s / kPa	γ ₁	γ ₂	γ ₁	γ ₂
80,71	0	0	145,549	101,325	1,610	1,000		
79,1	0,028	0,06	138,868	96,412	1,564	1,016	1,555	1,000
78,1	0,06	0,119	134,845	93,460	1,490	1,016	1,502	1,002
76,65	0,119	0,205	129,174	89,307	1,351	1,024	1,417	1,008
74,55	0,203	0,31	121,291	83,550	1,276	1,050	1,317	1,022
72,7	0,31	0,417	114,661	78,724	1,189	1,087	1,218	1,050
71,35	0,417	0,511	110,004	75,344	1,129	1,128	1,144	1,088
70,65	0,488	0,57	107,648	73,637	1,099	1,156	1,106	1,119
70,05	0,57	0,634	105,660	72,198	1,067	1,195	1,071	1,159
69,65	0,634	0,682	104,351	71,252	1,045	1,236	1,050	1,195
69,35	0,682	0,719	103,378	70,548	1,033	1,269	1,037	1,225
69,15	0,719	0,748	102,733	70,082	1,026	1,297	1,028	1,249
69	0,748	0,774	102,251	69,734	1,025	1,303	1,022	1,268
69	0,801	0,817	102,251	69,734	1,011	1,336	1,014	1,306
69	0,817	0,83	102,251	69,734	1,007	1,350	1,011	1,318
68,95	0,83	0,84	102,091	69,618	1,004	1,370	1,010	1,328
68,95	0,84	0,848	102,091	69,618	1,002	1,383	1,009	1,336
68,9	0,848	0,856	101,931	69,503	1,003	1,381	1,008	1,342
68,85	0,856	0,863	101,771	69,388	1,004	1,389	1,007	1,349
68,8	0,905	0,909	101,612	69,272	1,002	1,401	1,003	1,388
68,8	0,909	0,912	101,612	69,272	1,000	1,414	1,003	1,392
68,8	0,912	0,915	101,612	69,272	1,000	1,413	1,003	1,394
68,75	0,915	0,918	101,452	69,157	1,002	1,413	1,002	1,397
68,75	0,918	0,92	101,452	69,157	1,001	1,429	1,002	1,399
68,7	0,92	0,922	101,293	69,042	1,002	1,431	1,002	1,401
68,71	1	1	101,325	69,066	1,000	1,460		

$$t_{\text{nbv}1} = \frac{1172,04}{6,00431 - \log 101,325} - 224,403$$



Zředěné roztoky netěkavých látek - Koligativní vlastnosti

Koligativní vlastnosti

- závisí jen na počtu částic rozpuštěné látky v jednotce objemu bez ohledu na jejich chemickou povahu. Patří sem

- snížení tlaku páry nad roztokem v porovnání s čistým rozpouštědlem
- zvýšení teploty varu roztoku oproti čistému rozpouštědлу
- snížení teploty tání roztoku oproti čistému rozpouštědлу
- osmotický tlak

Snížení tlaku páry nad roztokem

Roztoky netěkavých látek:

$$p \cong p_1 = x_1 \cdot p_1^s = (1 - x_2) \cdot p_1^s \Rightarrow \boxed{\frac{p_1^s - p_1}{p_1^s} = x_2} \text{ (druhý Raoultův zákon)}$$

$$\frac{p_1^s - p_1}{p_1^s} = x_2 \cong \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{m_1} \cdot M_1 = \frac{m_2}{m_1} \cdot M_1, \quad \underline{m_2} = \frac{m_2}{m_1 \cdot M_2}$$

$\underline{m_2}$ je molalita roztoku (mol/kg), m_2 - hmotnost rozpuštěné látky, m_1 - hmotnost rozpouštědla (kg), M_1 molární hmotnost rozpouštědla (kg/mol), M_2 molární hmotnost rozpuštěné látky (kg/mol).

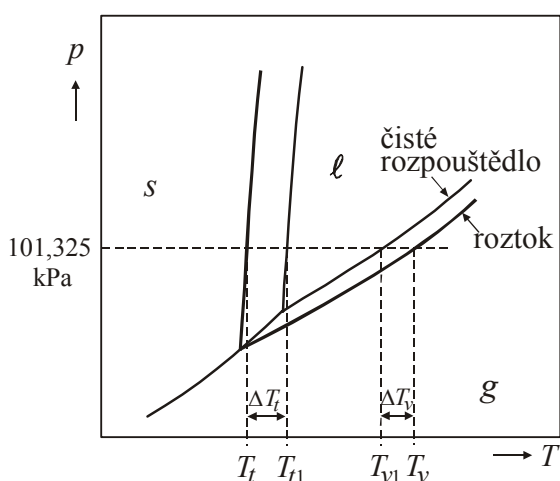
Stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky (zřídka, ve zředěných roztocích hodnota relativního snížení tlaku páry velmi malá, měření zatížena velkou chybou).

Citlivější metody: ebullioskopie, kryoskopie, osmometrie (důsledky snížení tlaku páry nad roztokem).

Zvýšení teploty varu a snížení teploty tuhnutí (ebullioskopie a kryoskopie)

Křivka tlaku nasycené páry nad roztokem - při všech teplotách níže než křivka tlaku páry nad čistým rozpouštědlem (roztok nutno ohřát na vyšší teplotu než rozpouštědlo, aby se jeho tlak páry rovnal tlaku vnějšímu).

Křivka rovnováhy tuhá látka-kapalina roztoku posunuta doleva od křivky pro čisté rozpouštědlo (teplota tuhnutí roztoku za všech tlaků nižší než u čistého rozpouštědla). Empiricky :



$$\Delta T_v = K_E \cdot \underline{m_2} \quad \text{a} \quad -\Delta T_t = K_K \cdot \underline{m_2}$$

K_E - ebullioskopická konstanta

$$K_E = \frac{R T_{v1}^2 \cdot M_1}{\Delta_{\text{výp}} H_{m1}} \quad [\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

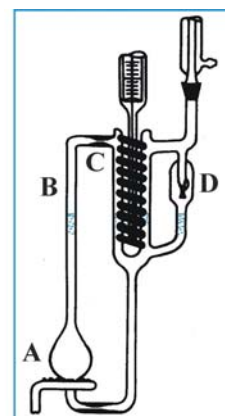
K_K - kryoskopická konstanta

$$K_K = \frac{R T_{t1}^2 \cdot M_1}{\Delta_{\text{tání}} H_{m1}} \quad [\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

T_{v1} - teplota varu čistého rozpouštědla

T_{t1} - teplota tuhnutí

ΔT_v zvýšení teploty varu,
 $(-\Delta T_t)$ snížení teploty tání

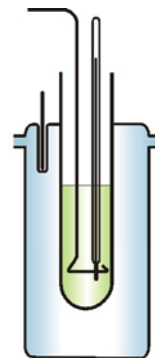


(Přibližné odvození těchto vztahů je možno provést na základě druhého Raoultova zákona a Clausiovy-Clapeyronovy rovnice).

Ebulliometrické stanovení molární hmotnosti - určení teploty varu čistého rozpouštědla a roztoku v ebulliometru.

Měření malých teplotních rozdílů - Beckmannův teploměr (určení rozdílů teplot v rozsahu 5°C s přesností na 0,001 K).

Kryoskopické měření - složka 2 je přítomna pouze v kapalně fázi, v tuhé formě se vylučuje pouze složka 1. (nelze použít, jestliže z kapalně fáze při ochlazování vypadávají směsné krystaly)



Osmóza

Čisté rozpouštědlo a roztok oddělené polopropustnou (semipermeabilní) membránou - tok rozpouštědla ze zředěnějšího roztoku do koncentrovanějšího.

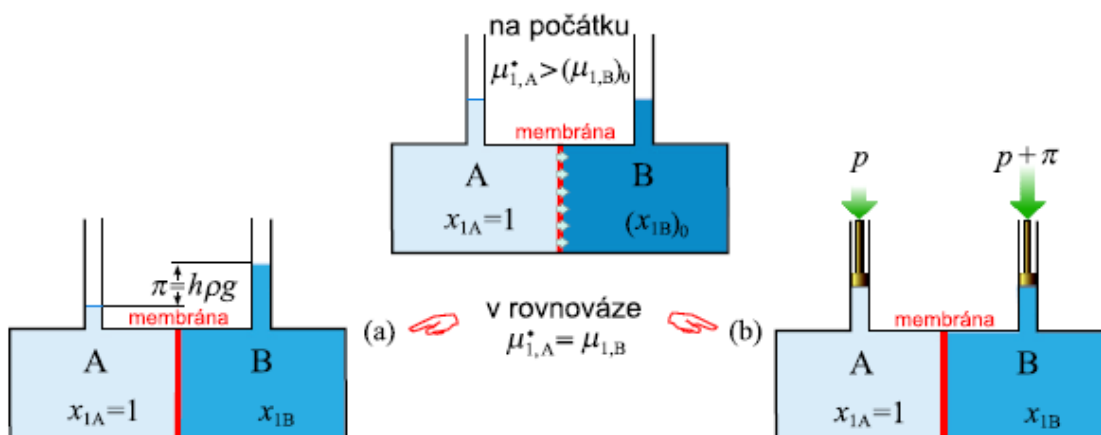
Osmotický tlak - přetlak na straně koncentrovanějšího systému, kterým se zastaví průtok rozpouštědla membránou.

Reverzní osmóza - proudění rozpouštědla opačným směrem než při osmóze - do oddělení s čistým rozpouštědlem působením tlaku většího než rovnovážný osmotický tlak na roztok

Hnací síla osmózy - snaha po vyrovnání chemických potenciálů rozpouštědla na obou stranách polopropustné membrány

Rozpuštěná látka membránou neprochází, v rovnováze platí rovnost chemických potenciálů v odděleních pouze pro rozpouštědlo:

$$\mu_1^*(p_A) = \mu_1(p_B, x_{1B}) \quad , \quad p_B > p_A$$



Ideální roztok - van 't Hoffova rovnice

$$\pi = c_2 RT = \frac{c_{w2}}{M_2} RT \quad \left(c_2 = \frac{n_2}{V} = \frac{m_2}{M_2 \cdot V} = \frac{c_{w2}}{M_2} \right)$$

Neideální roztoky – viriálové rozvoje

$$\pi = RT \cdot \left(\frac{c_{w2}}{M_2} + B \cdot c_{w2}^2 + C \cdot c_{w2}^3 + \dots \right)$$

Osmometr - dvě cely oddělené membránou - jedna pro čisté rozpouštědlo, druhá pro měřený roztok. Rozdíl tlaků se měří výškou hladiny ve svislé kapiláře, připojené k cele s roztokem ($\pi = h \cdot \rho \cdot g$).

Koligativní vlastnosti roztoků elektrolytů

Roztoky silných kyselin, zásad a většiny solí – elektrolyty - osmotický tlak, zvýšení teploty varu, snížení teploty tuhnutí vyšší než odpovídá jejich molalitě

$$\Delta T_v = i \cdot K_E \cdot m_2 \quad , \quad -\Delta T_t = i \cdot K_K \cdot m_2 \quad , \quad \pi = i \cdot c_2 \cdot RT$$

Elektrolyt, z něhož disociací vzniká ν iontů ($\nu = \nu_{\text{kation}} + \nu_{\text{anion}}$)

$$i = 1 - \alpha + \nu \alpha = 1 + (\nu - 1) \alpha$$

Platí také

$$i = M_{\text{vyp}} / M_{\text{exp}}$$

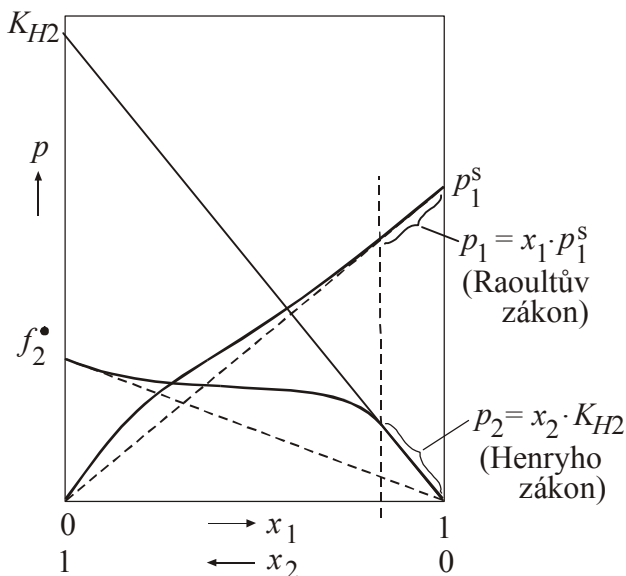
ROZTOKY PLYNŮ V KAPALINÁCH

- zvláštní případ rovnováhy mezi kapalnou a parní fází, kdy parní fáze vykazuje extrémně velkou relativní těkavost. Tato plynná složka je často nad svou kritickou teplotou, kdy už tlak nasycené páry není definován a použití Raoultova zákona už není možné

Vliv tlaku na rozpustnost plynu v kapalině

Pro ideální roztoky je podle Raoultova zákona tlak parciální tlak složky úměrný molárnímu zlomku (konstanta úměrnosti je tlak nasycené páry čisté složky). V reálných roztocích je parciální tlak při nízkých koncentracích také úměrný molárnímu zlomku, avšak s jinou konstantou úměrnosti (*Henryho zákon*).

$$\text{množství plynu } i \text{ v roztoku} = \text{konstanta} \cdot p_i$$



➔ *Oblast platnosti Raoultova a Henryho zákona*

Číselná hodnota a rozměr konstanty úměrnosti závisí na jednotkách použitých k vyjádření parciálního tlaku a množství plynu v roztoku.

Množství rozpuštěného plynu vyjádřeno

- ▶ molárním zlomkem x_i .

$$x_i = k_i \cdot p_i \quad , \quad \text{resp. } p_i = K_{Hi} \cdot x_i$$

kde $K_{Hi} = 1/k_i$ je tzv. *Henryho konstanta* - rozměr tlaku.

- ▶ koncentrací c_i , popř. \underline{m}_i

$$p_i = K_{Hci} \cdot c_i \quad , \quad \text{popř. } p_i = K_{Hmi} \cdot \underline{m}_i$$

rozměr Henryho konstanty: tlaku \cdot koncentrace⁻¹

Vliv teploty na rozpustnost plynu v kapalině

Rozpustnost plynů se s teplotou značně mění. Jestliže si uvědomíme, že Henryho konstantu je možno interpretovat jako fugacitu látky v kapalném stavu získanou extrapolací z nekonečného zředění, můžeme psát

$$\left(\frac{\partial \ln K_{Hi}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln f_2^\infty}{\partial T} \right)_p = \frac{H_{m2}^0 - \bar{H}_2^\infty}{RT^2} = -\frac{\bar{H}_2^\infty - H_{m2}^0}{RT^2} = -\frac{\Delta_{\text{rozp}}H}{RT^2}$$

kde H_{m2}^0 je molární entalpie plynu ve stavu ideálního plynu a \bar{H}_2^∞ parciální molární entalpie plynu v kapalně fázi při nekonečném zředění. Rozdíl $\bar{H}_2^\infty - H_{m2}^0$ je roven diferenciálnímu rozpouštěcímu teplu. Na rozpouštění je možno se v prvním přiblížení dívat jako na převedení plynné složky do kapalně fáze, tj. jako na kondenzaci plynu a dá se proto očekávat, že rozpouštěcí teplo bude záporné. Proto nejčastěji rozpustnost plynu s teplotou klesá (plyn lze obecně z kapaliny vypudit zahříváním). Jsou však známy i systémy, kdy se rozpustnost s teplotou zvyšuje (např. He ve vodě nad 30°C).