

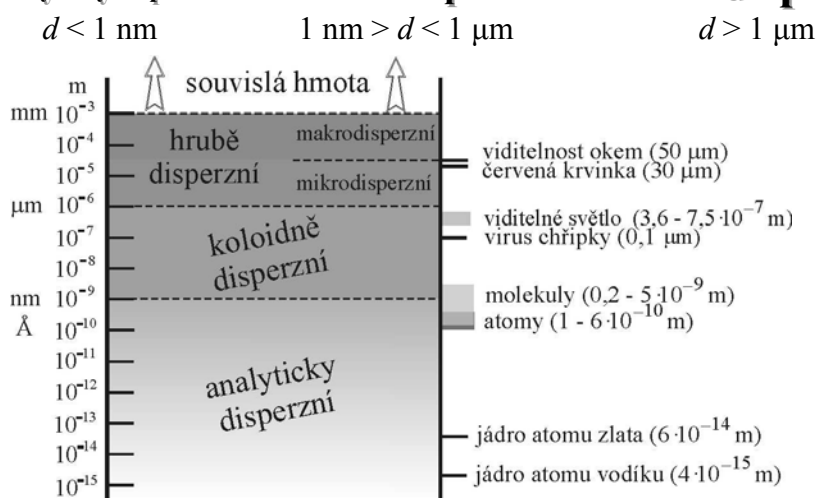
Disperzní soustavy (disperze)

obsahují alespoň dva druhy hmoty (dvě fáze nebo dvě složky),
jeden druh (disperzní podíl) je rozptýlen ve druhém (disperzním prostředí) ve formě
více nebo méně jemných částic.

Klasifikace disperzních soustav

podle **počtu fází**: homogenní
heterogenní: podle skupenství $\left\{ \begin{array}{l} \text{disperzního prostředí} \\ \text{disperzního podílu} \end{array} \right.$

podle **velikosti částic**: analyticky disperzní - koloidně disperzní - hrubě disperzní



Z historie koloidiky

40. léta XIX století - **Francesco Selmi** - „pseudo-roztoky“
(nyní koloidní soly)

- ☺ silně rozptylují světlo,
- ☺ rozpuštěné látky se vylučují již přidávkem zcela malého množství solí, které nereagují s rozpuštěnou látkou;
- ☺ přechod látky do pseudo-roztoku a vylučování z něho $\Delta T = 0$, $\Delta V = 0$ jako u rozpouštění krystalických látek



1861 **Thomas Graham** („otec koloidní chemie“)

objevil dialýzu, popsal zákony molekulové difuze plynů, rozlišil „krystaloidy“ od „koloidů“,

Zvláštnosti koloidních solů:

- schopnost rozptylovat světlo a opaleskovat
 - velmi pomalá difuze
 - velmi malý osmotický tlak
- } \Rightarrow velké částice
(koligativní vlastnost)
- možnost dialýzy - oddělování příměsí nízkomolekulárních látek pomocí polopropustné prepážky (membrány) – velké částice membránou neprocházejí; některé příměsi (stabilizátory) jsou součástí komplexního složení koloidů, bez nich nelze koloidní systém získat.
 - jsou agregátně nestálé – snadno koagulují (po přidávku nepříliš velkých množství elektrolytů (koagulátorů), ohřívání, zmrazování, intenzivního míchání). Nestabilita se projevuje tím více, čím jsou koncentrovanější. Proto velmi často nelze získat typické koloidní systémy o dostatečné koncentraci.
 - elektroforetické vlastnosti

Roztoky

Je-li disperzní systém **makroskopicky homogenní** (běžnými prostředky nelze prokázat jeho heterogenitu), hovoříme o roztoku. Je to tedy jednofázová soustava, pevná, kapalná nebo plynná, která se skládá nejméně ze dvou čistých látek. Příkladem je mořská voda, vzduch, kovová slitina. *Disperznímu prostředí* říkáme v případě roztoků rozpouštědlo a *dispergované látky* rozpouštěná látka. Rozpouštědlo a rozpouštěnou látku nelze ovšem většinou rozlišit, protože molekuly obou těchto složek jsou v roztoku rovnoměrně rozděleny. Každá ze složek může být, se stejným oprávněním, pokládána za rozpouštěnou v druhé. Volba jedné ze složek za rozpouštědlo je tedy zcela libovolná, obvykle však volíme za rozpouštědlo tu složku, která v systému převažuje.

Termodynamický popis vícesložkových systémů

$$Y = Y(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

➤ Dodatkové veličiny

$$Y = (\sum n_i) \cdot Y_m$$

$$Y_m = \sum x_i Y_{mi}^{\bullet} + Y^M = \sum x_i \bar{Y}_i$$

ideální část
reálná část

$$V_m = \sum x_i V_{mi}^{\bullet} + V^E = \sum x_i \bar{V}_i, \quad V^M = V^E$$

$$H_m = \sum x_i H_{mi}^{\bullet} + H^E = \sum x_i \bar{H}_i, \quad H^M = H^E$$

$$S_m = \sum x_i S_{mi}^{\bullet} - R \left(\sum x_i \ln \frac{x_i \cdot p}{p_0} \right) + \underbrace{S^E}_{\Delta_{\text{směš}} S^{\text{ideální}}} = \sum x_i \bar{S}_i$$

korekce na neidealitu

[p], pro kondenzované systémy:

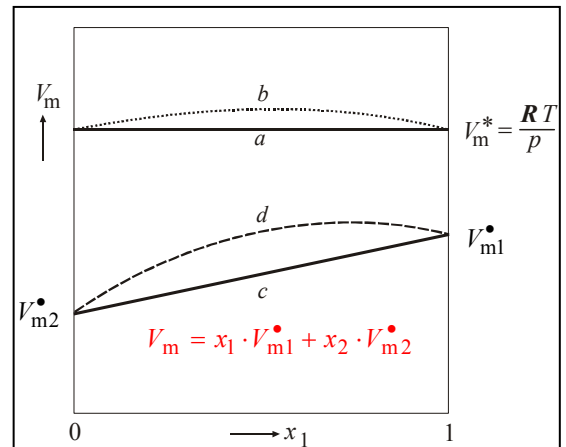
$$S_m = \sum x_i S_{mi}^{\bullet} - R \left(\sum x_i \ln x_i \right) + \underbrace{S^E}_{\Delta_{\text{směš}} S^{\text{ideální}}} = \sum x_i \bar{S}_i$$

korekce na neidealitu

$$G_m = \sum x_i H_{mi}^{\bullet} + H^E - T \left(\sum x_i S_{mi}^{\bullet} - R \left(\sum x_i \ln x_i \right) + \underbrace{S^E}_{\Delta_{\text{směš}} S^{\text{ideální}}} \right) = \sum x_i \bar{G}_i$$

korekce na neidealitu

$$= \underbrace{\sum (x_i H_{mi}^{\bullet})}_{\sum (x_i G_{mi}^{\bullet})} - T \underbrace{\sum (x_i S_{mi}^{\bullet})}_{\Delta_{\text{směš}} G^{\text{ideální}}} + RT \left(\sum x_i \ln x_i \right) + \underbrace{H^E - T S^E}_{G^E \text{ - korekce na neidealitu}}$$



➤ Parciální molární veličiny

$$[T, p] \quad dY = \bar{Y}_1 dn_1 + \bar{Y}_2 dn_2, \quad \bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$$

Integrace [T, p, složení]

$$Y = \bar{Y}_1 n_1 + \bar{Y}_2 n_2$$

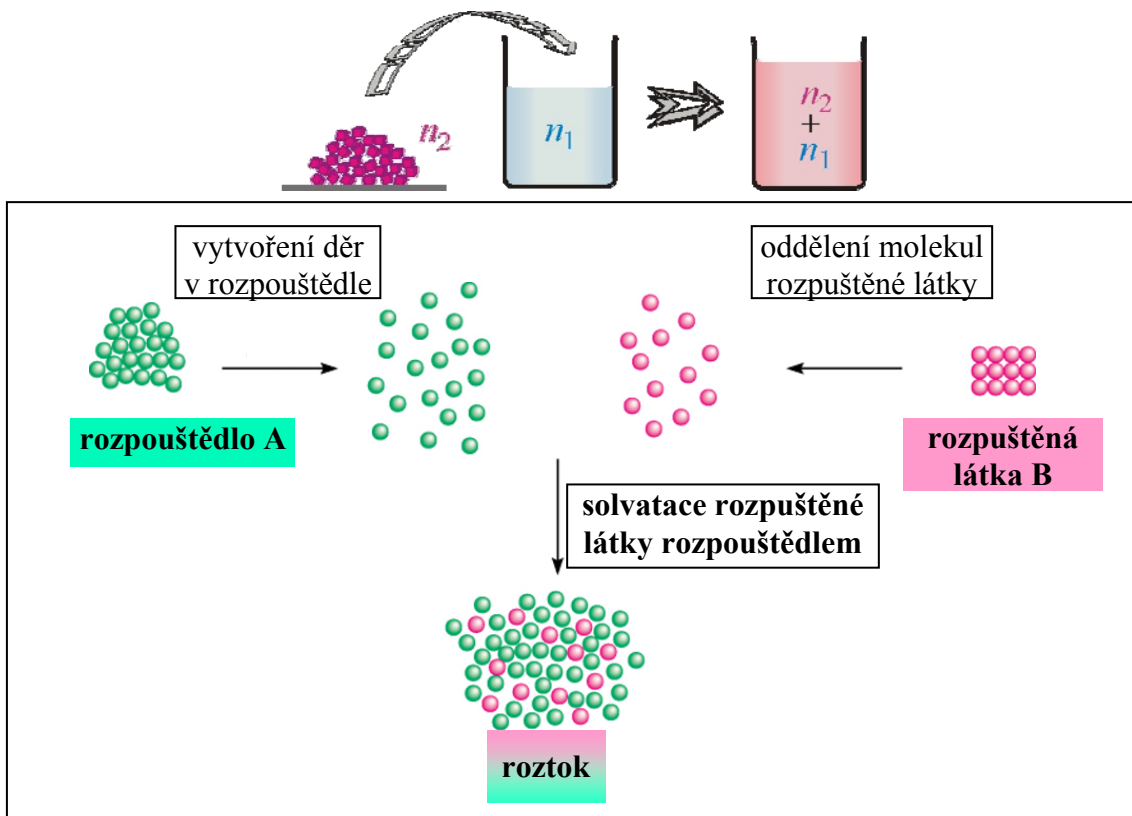
Derivace

$$dY = \bar{Y}_1 dn_1 + \bar{Y}_2 dn_2 + n_1 d\bar{Y}_1 + n_2 d\bar{Y}_2$$

$$n_1 d\bar{Y}_1 + n_2 d\bar{Y}_2 = 0$$

Gibbsova-Duhemova rovnice

Rozpouštěcí tepla



$$\Delta H = H_{\text{směs}} - (n_1 H_{m1}^{\bullet} + n_2 H_{m2}^{\bullet})$$

$$\frac{\Delta H}{n_2} = \Delta_{\text{rozp}} H$$

$$H_{m, \text{směs}} = x_1 H_{m1}^{\bullet} + x_2 H_{m2}^{\bullet} + H^E$$

$$H_{m, \text{směs}} = x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2$$

$$H^E = x_1 \underbrace{(\bar{H}_1 - H_{m1}^{\bullet})}_{\bar{H}_1^E} + x_2 \underbrace{(\bar{H}_2 - H_{m2}^{\bullet})}_{\bar{H}_2^E}$$

diferenciální
rozpouštěcí
teplo složky 1

diferenciální
rozpouštěcí
teplo složky 2

integrální rozpouštěcí teplo - změna entalpie systému při rozpuštění 1 molu složky 2 v takovém množství rozpouštědla (složky 1) za konstantní teploty a tlaku, že vznikne roztok žádané koncentrace

Diferenciální rozpouštěcí teplo složky i změna entalpie doprovázející rozpuštění 1 molu složky i v tak velkém množství roztoku dané koncentrace, že se tím jeho koncentrace prakticky nezmění.

Chemický potenciál

hlavní význam

$$\boxed{F} \quad a \quad \boxed{G}$$

kritéria termodynamické rovnováhy

Uzavřená soustava, $W^{\text{neobjemová}} = 0$, $[T, p]$: $dG = 0$

Uzavřená soustava, $W^{\text{neobjemová}} = 0$, $[T, V]$: $dF = 0$

↪ Zcela obecná rovnice, týká se celého systému.

↪ Pro konkrétní případy nutno přeformulovat tak, aby obsahovala veličiny týkající se jednotlivých složek.

↪ K tomuto účelu definoval J.W. Gibbs **chemický potenciál**.

Gibbsova energie soustavy o k složkách, látková množství n_1, n_2, \dots, n_k :

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_j} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, p, n_{j \neq 1}} dn_1 +$$

$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, p, n_{j \neq 2}} dn_2 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{T, p, n_{j \neq 3}} dn_3 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T, p, n_{j \neq k}} dn_k$$

$(\partial G / \partial T)_{p, n_j} \approx$ změna Gibbsovy energie způsobená jednotkovou změnou teploty za konstantního tlaku a složení (látkových množství jednotlivých složek) - příspěvek k celkové změně Gibbsovy energie konstantního tlaku a složení.

$(\partial G / \partial p)_{T, n_j} \approx$ změna Gibbsovy energie, způsobená jednotkovou změnou tlaku za konstantní teploty a složení

$(\partial G / \partial n_1)_{T, p, n_{j \neq 1}} \approx$ změna Gibbsovy energie způsobená jednotkovou změnou látkového množství složky 1, jestliže teplota a tlak jsou konstantní a nemění se ani látková množství všech ostatních složek až na složku 1

Chemický potenciál složky i : $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}}$

Jednosložkové systémy - chemický potenciál = molární Gibbsova energie

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T, p} = G_m$$

Chemický potenciál usnadňuje rozbor otevřených i uzavřených soustav, v nichž se mění složení.

Má v termodynamice důležitou funkci, analogickou významu teploty a tlaku.

teplotní rozdíl – příčina **přechodu tepla z jednoho tělesa na druhé**

tlakový rozdíl – příčina **pohybu plynu z jednoho prostoru do druhého**

rozdíl chemických potenciálů - příčina

↪ chemické reakce

nebo

↪ snahy složky difundovat z jednoho místa soustavy do jiného.

Stejně jako tlak a teplota, je i chemický potenciál intenzivní vlastností soustavy.

$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_i} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_i} = V$$

$[T, p]$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i$$

Součin $\mu_i dn_i$ - zvětšení *neobjemové* práce, kterou je soustava schopna konat při zvýšení látkového množství i -té složky o dn_i .

Kritérium rovnováhy pro uzavřenou soustavu, nevyměňující s okolím *neobjemovou* práci, vyjádřené pomocí chemických potenciálů:

$$\sum_i \mu_i \, dn_i = 0$$

Chemický potenciál vyjádřený pomocí F , U a H :

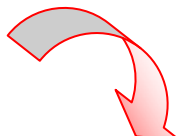
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_{j \neq i}}$$

Chemický potenciál ideálního plynu

$$[T, p] \quad dG_m = d\mu = V_m \, dp = \frac{RT}{p} \, dp = RT \, d \ln p$$

Chemický potenciál reálného plynu, fugacita

Za vyšších tlaků,
neplatí stavová rovnice ideálního plynu,
 V_m ze stavových rovnic reálných plynů

 závislost Gibbsovy energie na tlaku není jednoduchá

Při termodynamickém zpracování reálných soustav je zvykem srovnávat vlastnosti uvažovaného systému s vlastnostmi systému ideálního. K usnadnění tohoto srovnání a k přesné definici ideálního systému zavedl G.N. Lewis pomocné termodynamické funkce

➤ **fugacitu,**

➤ **aktivitu**

➤ **aktivitní koeficient.**

FUGACITA

pomocná termodynamická funkce (G. N. Lewis); pro čistou složku

$$dG_m = RT \, d \ln f$$

fugacita plynu je úměrná jeho tlaku

$$f = \varphi \cdot p$$

φ - konstanta úměrnosti - **fugacitní koeficient**

Fugacita - termodynamicky korigovaný tlak

Fugacita ideálního plynu = tlak

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \varphi = \int_0^p \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = \frac{H_m^0 - H_m}{RT^2}$$



V obecné soustavě o libovolném počtu složek definoval Lewis fugacitu složky ve směsi na základě chemického potenciálu:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i$$

pro ideální systémy je fugacita složky ve směsi rovna jeho parciálnímu tlaku (fugacitní koeficient je roven jedné).

$$f_i = \varphi_i \cdot p_i \quad , \quad \varphi_i^* = 1 \quad \ln \varphi_i = \int_0^{p_i} \left(\frac{\bar{V}_i}{RT} - \frac{1}{p} \right) dp$$

Definice ideálního roztoku

G.N. Lewis definuje *ideální roztok* jako takový, v němž platí, že

Fugacita libovolné složky i v uvažované směsi (kapalné, plynné nebo tuhé) je v celém koncentračním rozsahu za všech teplot a tlaků úměrná jeho molárnímu zlomku:

$$f_i = x_i \cdot f_i^\bullet$$

Konstanta úměrnosti - fugacita čisté složky f_i^\bullet v uvažovaném skupenství za dané teploty a tlaku (pro $x_i = 1$ je $f_i = f_i^\bullet$).

Důsledky definice ideálního roztoku:

- ♣ Vznik roztoku není spojen s objemovou kontrakcí ani dilatací – změna objemu při směřování je nulová

$$V^E = 0 \Rightarrow \bar{V}_i = V_{mi}^\bullet$$

a pro ideální směs tedy platí Amagatův zákon

$$V_m = x_1 V_{m1}^\bullet + x_2 V_{m2}^\bullet + \dots + x_k V_{mk}^\bullet$$

- ♣ Vznik roztoku z čistých složek není provázen uvolněním ani pohlcením tepla, tedy

$$H^E = 0$$

AKTIVITA

Integrace definiční rovnice

$$d\mu_i = RT d \ln f_i$$

od standardního stavu:

$$\mu_i - \mu_i^\ominus = RT \ln \frac{f_i}{f_i^\ominus} = RT \ln a_i$$

a_i - aktivita složky i = poměr fugacity složky v uvažovaném stavu k fugacitě téže složky při téže teplotě v určitém stavu standardním (index \ominus) - míra rozdílu chemických potenciálů v uvažovaném a ve standardním stavu.

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\ominus}$$

Numerická hodnota aktivity závisí mimo jiné i na volbě standardního stavu.

Volba může být libovolná, - volí se standardní stav pro řešení daného problému nejvhodnější.

Ustálená volba standardních stavů:

☞ **Plyn v ideálním stavu za tlaku $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$ při teplotě soustavy.**

$$a_i = \frac{f_i}{p^{\text{st}}}$$

Pro **ideální směs reálných plynů** ($\bar{V}_i = V_{mi}^\bullet$) – Lewisovo-Randallovo pravidlo:

$$f_i = x_i \cdot f_i^\bullet = x_i \cdot \varphi_i^\bullet \cdot p = \varphi_i^\bullet \cdot p_i$$

f_i^\bullet - fugacita čisté složky ($= \varphi_i^\bullet \cdot p$), φ_i^\bullet fugacitní koeficient čisté složky, p_i parciální tlak složky i ($p_i = x_i \cdot p$), a x_i její molární zlomek.

☞ **Čistá složka za teploty a tlaku systému.**

použití u kondenzovaných (tj. kapalných nebo pevných) látek, které za dané teploty a tlaku mohou existovat jako čisté kondenzované látky.

Ideální směs (Lewisovo pravidlo):

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\bullet} = \frac{x_i \cdot f_i^\bullet}{f_i^\bullet} = x_i \quad \text{aktivita je rovna molárnímu zlomku}$$

Pro **reálné směsi** je odchylka od ideálního chování vyjadřována pomocí **aktivitního koeficientu**

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad \text{(molární zlomek složky ve standardním stavu je roven jedné - jde o čistou látku).}$$

Aktivitní koeficient γ_i je obecně funkcí teploty a složení směsi (vliv tlaku se u kondenzovaných fází zanedbává); pro čistou látku má hodnotu $\gamma_i = 1$.

Je-li kondenzovaná fáze tvořena pouze jednou látkou, je aktivita této látky rovna jedné

☞ **Standardní stav jednotkové koncentrace (nekonečného zředění)** se používá **pro látky v roztoku**, které za dané teploty a tlaku buď neexistují jako čisté kondenzované látky nebo neexistují jako čisté látky vůbec (např. ion NO_3^- v roztoku HNO_3) (pro rozpouštědlo - standardní stav čisté kondenzované látky).

$$a_i = \gamma_i \cdot \frac{X_i}{X_i^{\text{st}}}$$

kde X_i je koncentrace (různým způsobem vyjádřená) složky v uvažovaném stavu, X_i^{st} její koncentrace ve standardním stavu, tj. v roztoku o jednotkové koncentraci:

$$\text{☞ } m_i^{\text{st}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\text{☞ } c_i^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

☞ (někdy i standardní stav na bázi hmotnostních procent)

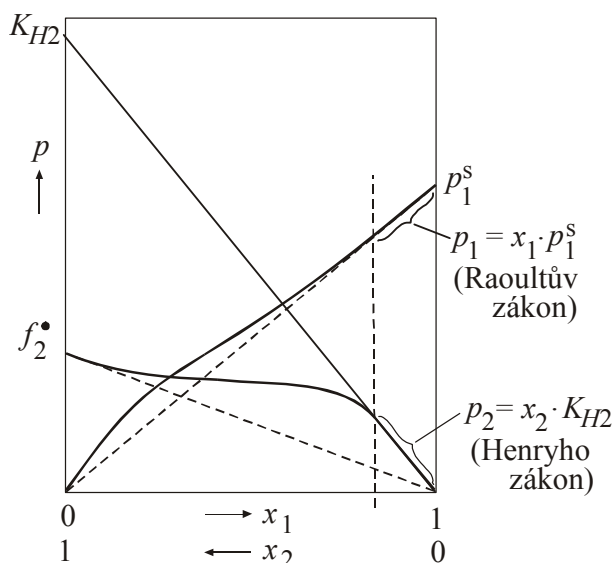
aktivitní koeficient uvažované látky v tomto roztoku $\gamma_i = 1$

(pro tento předpoklad se tento standardní stav nazývá stavem nekonečného zředění, i když jde o roztok konečné koncentrace).

ideální roztok – roztok, v němž předpokládáme **jednotkové** hodnoty aktivitních koeficientů.

Roztoky plynů v kapalinách – Henryho zákon

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*).



množství plynu i v roztoku = 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 : $p_i = K_{Hci} \cdot c_i$, 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

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

kde H_{m2}^o je molární entalpie plynu ve stavu ideálního plynu a \bar{H}_2^∞ parciální molární entalpie plynu v kapalně fázi při nekonečném zředění. Rozdíl $\bar{H}_2^\infty - H_{m2}^o$ 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).

Roztoky pevných/kapalných látek v kapalinách

Vlastnosti různé podle velikosti částic rozpuštěné látky a její povahy:

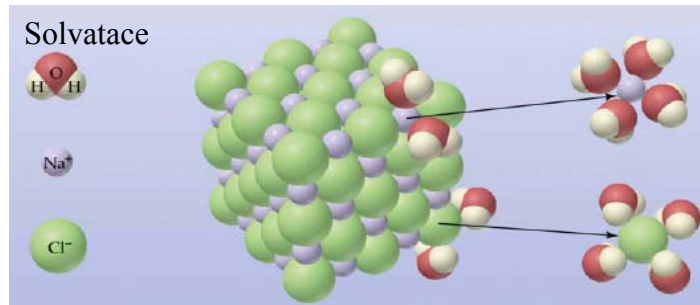
- *pravé* roztoky $\left\langle \begin{array}{l} \text{neutrálních molekul (neelektrolytů)} \\ \text{iontů (elektrolytů)} \end{array} \right.$
velikost částic srovnatelná s velikostí molekul rozpouštědla
- *koloidní* roztoky – roztoky vysokomolekulárních látek, asociativní (micelární) koloidy

Rozpouštění a rozpustnost

Aby došlo k rozpouštění nějaké pevné nebo kapalné látky, tj. k rozptýlení jejich částic v jiné kapalině, je třeba přerušit síly, držící částice v pevném, resp. kapalném skupenství. Hlavní faktor, který rozhoduje o tom, dojde-li k rozpouštění, je relativní velikost mezimolekulárních sil

Mezimolekulární síly (podle klesající velikosti):

- **ion-dipól** - molekuly rozpouštědla se shlukují kolem iontů a vytvářejí hydratační obaly, narušují vazby krystalové mřížky



- **vodíkové vazby** - látky s vazbami O—H a N—H jsou díky vodíkovým vazbám často rozpustné ve vodě (pokud molekuly nejsou příliš velké).
- **dipól-dipól** - polární látky interagují velmi dobře s polárními rozpouštědly (elektrostatická přitažlivost)
- **ion - indukovaný dipól** – zodpovědné např. za přitažlivost mezi ionty Fe^{2+} a molekulami O_2 v krvi; přispívají k solvataci iontů ve vodě
- **dipól - indukovaný dipól** – zodpovědné za solvataci plynů (nepolární) ve vodě (polární)
- **Londonovy (disperzní) síly** – hlavní přitažlivé síly v roztocích nepolárních látek (např. ropa)

Rovnováha kapalina-pára ℓ - g v neideálních soustavách

intenzivní kritérium rovnováhy - rovnost chemických potenciálů:

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

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

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

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

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

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

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

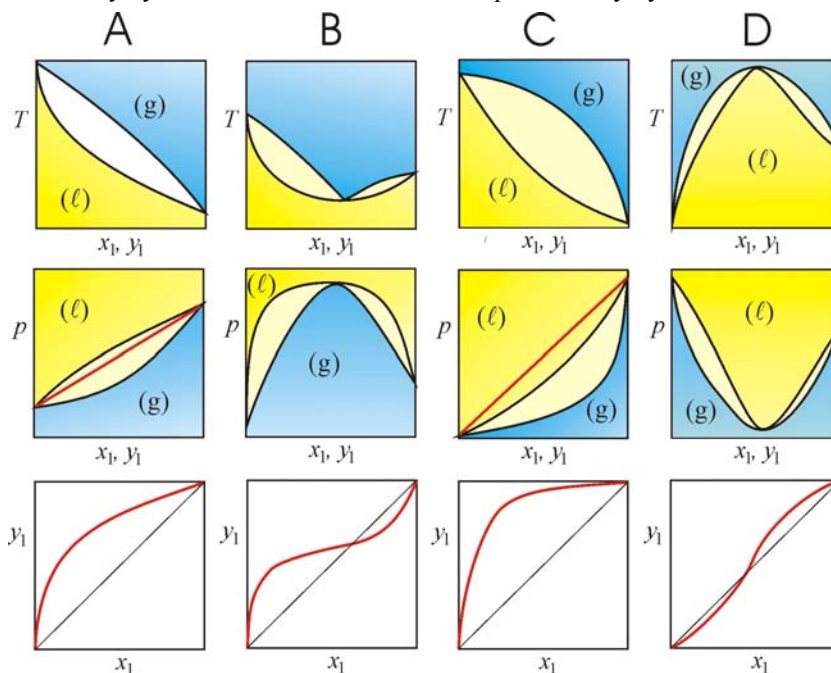
$$y_1 = \frac{x_1 \cdot \frac{\gamma_1 \cdot p_1^s(T)}{\gamma_2 \cdot p_2^s(T)}}{x_1 \cdot \left(\frac{\gamma_1 \cdot p_1^s(T)}{\gamma_2 \cdot p_2^s(T)} - \frac{\gamma_2 \cdot p_2^s(T)}{\gamma_2 \cdot p_2^s(T)} \right) + 1} = \frac{x_1 \cdot \alpha_{12}}{x_1 \cdot (\alpha_{12} - 1) + 1}$$

relativní těkavost (separační faktor)

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

kladné odchylky od Raoultova zákona

záporné odchylky od Raoultova zákona



Pro systémy ktoré tvorí azeotrop platí

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

Stanovení aktivních koeficientů z dat pro rovnováhu kapalina-pára

Parciální molární veličiny: $\bar{Y}_i = \bar{Y}_{i, \text{ideální}} + Y_i^E$

Pro V, U, H, C_p platí $\bar{Y}_{i, \text{ideální}} = Y_{m,i}^\bullet$

$\bar{S}_{i, \text{ideální}} = S_{m,i}^\bullet - R \ln x_i \quad [T, p] \quad , \quad \bar{G}_{i, \text{ideální}} = G_{m,i}^\bullet + RT \ln x_i \quad [T, p]$

Nejdůležitější parciální molární veličina ve fázových a chemických rovnováhách:

$\bar{G}_i = \mu_i = G_{m,i}^\bullet + RT \ln x_i + \bar{G}_i^E$

Lewis a Randall: definice aktivity:

$RT \ln a_i = \bar{G}_i - (\bar{G}_i)_{\text{zvolený standardní stav}} = \mu_i - (\mu_i)_{\text{zvolený standardní stav}}$

Pro std. stav čistá složka za teploty a tlaku systému

$RT \ln a_i = \bar{G}_i - G_{m,i}^\bullet = \mu_i - G_{m,i}^\bullet$

kde $a_i = x_i \cdot \gamma_i$

$RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \underbrace{\mu_i}_{G_{m,i}^\bullet + RT \ln x_i + \bar{G}_i^E} - G_{m,i}^\bullet$

$RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i^E$

Pro G^E platí $G^E = \sum x_i \bar{G}_i^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i$

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)
 $p = \text{konst} = 101,325 \text{ kPa}$

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

Korelace dat Van Laarovou rovnicí

$A_{12} = 0,473$
 $A_{21} = 0,387$

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

$$t_{nbv2} = \frac{1204,682}{6,01077 - \log 101,325} - 220,078$$

$$y_1 \cdot p = x_1 \cdot \gamma_1 \cdot p_1^s$$

$$y_2 \cdot p = x_2 \cdot \gamma_2 \cdot p_2^s$$

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

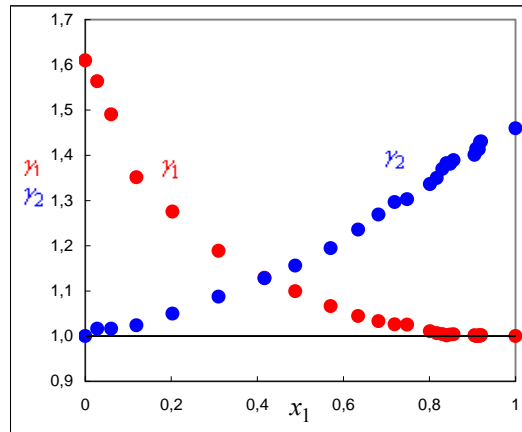
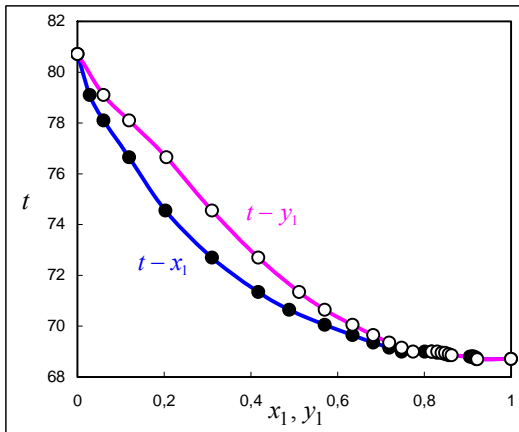
$$\gamma_2 = \frac{y_2 \cdot p}{x_2 \cdot p_2^s}$$

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

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

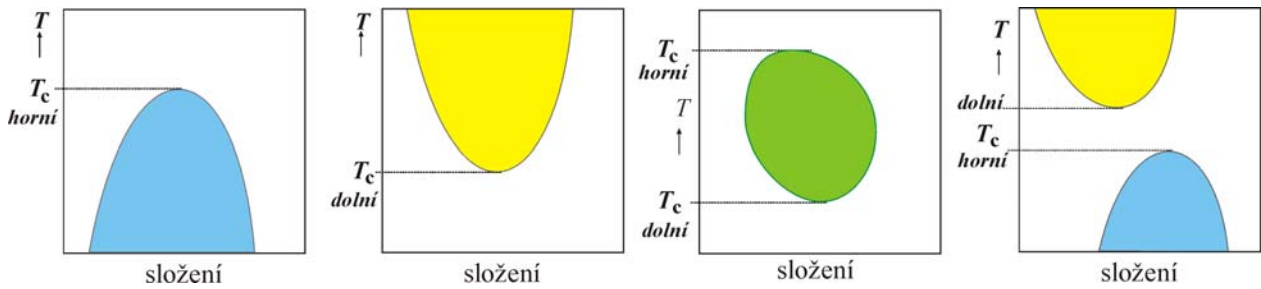
experimentální data			vypočteno Antoineovy rovnice		vypočteno z experimentu		vypočteno z van Laarovy rovnice	
t / °C	x ₁	y ₁	p ₁ ^s / kPa	p ₂ ^s / kPa	γ ₁	γ ₂	γ ₁	γ ₂
80,71	0	0	145,549	101,325	1,610	1,000		
79,1	0,028	0,06	138,868	96,412	1,564	1,016	1,555	1,000
78,1	0,06	0,119	134,845	93,460	1,490	1,016	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		

$$t_{nbv1} = \frac{1172,04}{6,00431 - \log 101,325} - 224,403$$

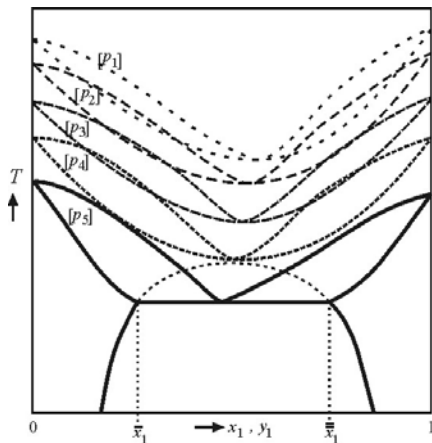


Rovnováha kapalina-kapalina ve dvousložkových systémech

$$\Delta_{\text{směš}} G = \Delta_{\text{směš}} G^{\text{ideální}} + G^E = RT(\sum x_i \ln x_i) + RT \sum x_i \ln \gamma_i > 0$$

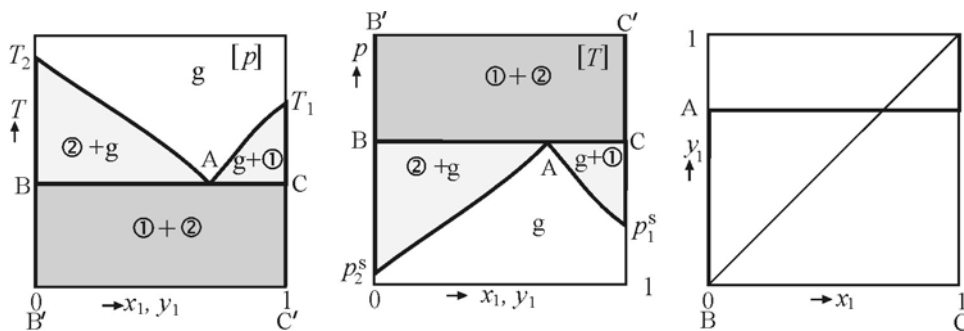


Rovnováha kapalina-kapalina-pára ve dvousložkových systémech



Rovnováha kapalina-pára v soustavě dvou omezeně mísitelných složek za různých tlaků

Úplně nemísitelné kapaliny – přehánění s vodní parou



$$p_1 = y_1 \cdot p = \bar{\gamma}_1 \cdot \bar{x}_1 \cdot p_1^s = \bar{\gamma}_1 \cdot \bar{x}_1 \cdot p_1^s$$

$$p_2 = y_2 \cdot p = \bar{\gamma}_2 \cdot \bar{x}_2 \cdot p_2^s = \bar{\gamma}_2 \cdot \bar{x}_2 \cdot p_2^s$$

Fáze — je prakticky čistá složka ①, $\bar{x}_1 \rightarrow 1$, $\bar{\gamma}_1 \rightarrow 1$

$$p_1 = y_1 \cdot p \doteq p_1^s$$

Fáze = je prakticky čistá složka ②, $\bar{x}_2 \rightarrow 1$, $\bar{\gamma}_2 \rightarrow 1$

$$p_2 = y_2 \cdot p \doteq p_2^s$$

Celkový tlak páry nad dvoufázovou kapalnou směsí je dán součtem

$$p = p_1 + p_2 \doteq p_1^s + p_2^s$$

Složení parní fáze:

$$y_1 = \frac{p_1}{p} \doteq \frac{p_1^s}{p_1^s + p_2^s}, \quad y_2 = \frac{p_2}{p} \doteq \frac{p_2^s}{p_1^s + p_2^s}$$

Poměr molárních zlomků v parní fázi (destilátu):

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{m_1/M_1}{m_2/M_2} = \frac{p_1^s}{p_2^s}$$

m_1, m_2 jsou hmotnosti složek ① a ② v destilátu, M_1, M_2 jejich molární hmotnosti.

Třísložkové systémy - vytřepávání

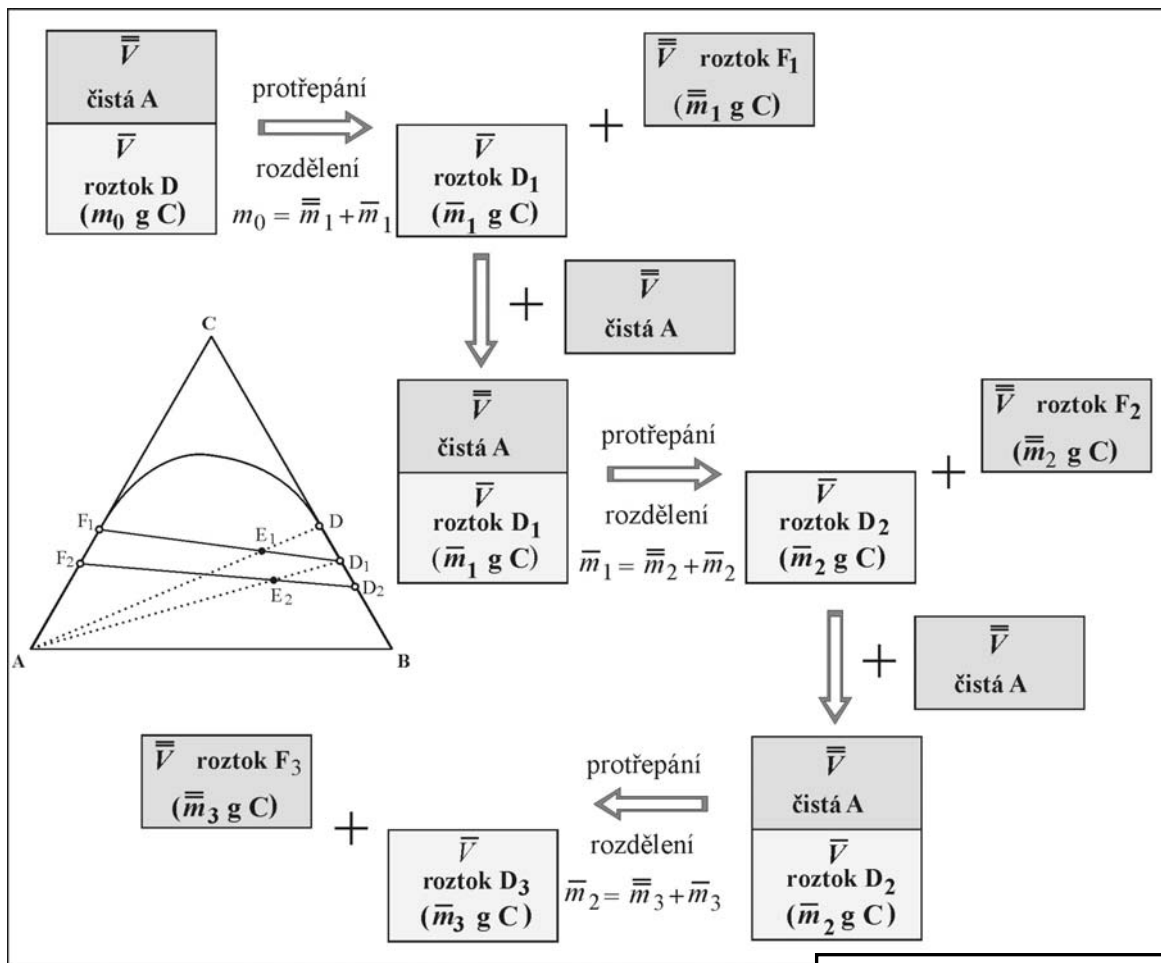


Schéma násobného vytřepávání

$$K_c = \frac{\frac{\bar{m}_1}{M_C \cdot \bar{V}}}{\frac{\bar{m}_1}{M_C \cdot \bar{V}}} = \frac{\bar{m}_1 \cdot \bar{V}}{\bar{m}_1 \cdot \bar{V}} = \frac{(m_0 - \bar{m}_1) \cdot \bar{V}}{\bar{m}_1 \cdot \bar{V}}$$

$$\bar{m}_1 = m_0 \cdot \frac{\bar{V}}{K_c \cdot \bar{V} + \bar{V}}$$

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:

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

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

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).

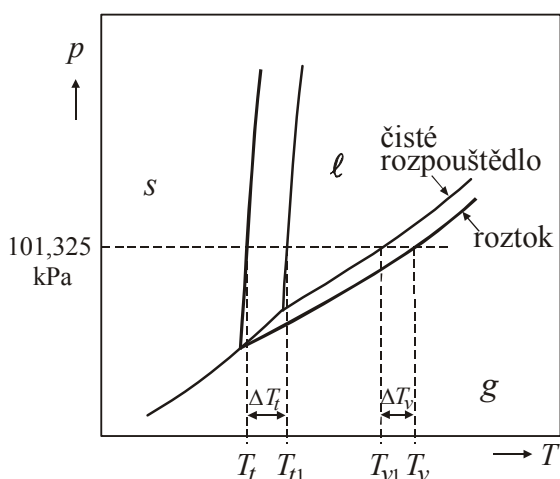
Stanovení molární hmotnosti rozpuštěné látky (zřídka, ve zředěných roztocích hodnota relativního snížení tlaku páry velmi malá, měření zatížena velkou chybou).

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 :



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

K_E - ebullioskopická konstanta

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

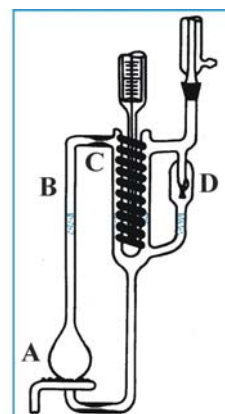
K_K - kryoskopická konstanta

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

T_{v1} - teplota varu čistého rozpouštědla

T_{t1} - teplota tuhnutí

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

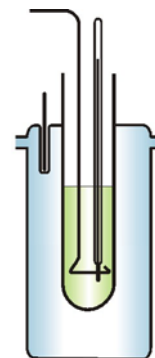


(Přibližné odvození těchto vztahů je možno provést na základě druhého Raoultova zákona a Clausiovy-Clapeyronovy rovnice).

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 ochlazení vpadávají *směsné krystaly*)



Osmóza

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

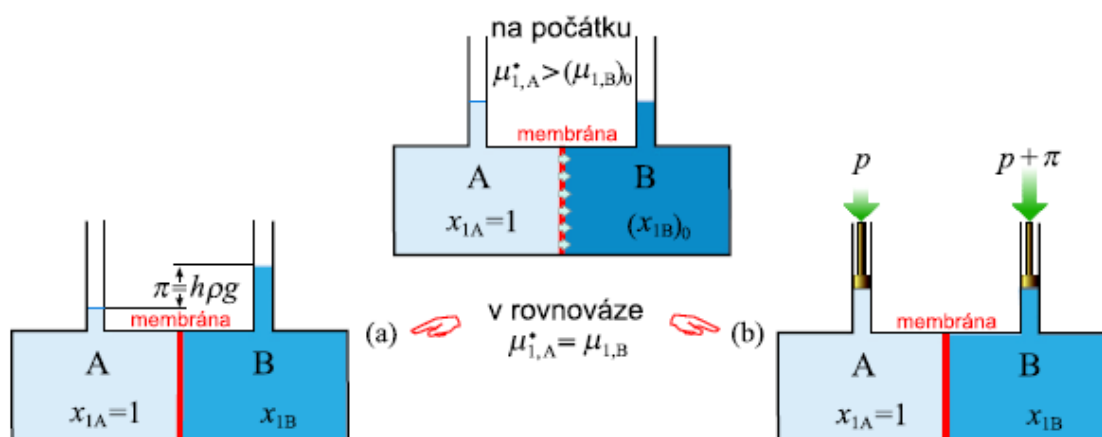
Osmotický tlak - přetlak na straně koncentrovanějšího systému, kterým se zastaví průtok rozpouštědla membránou.

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

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