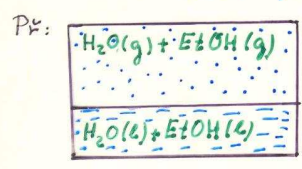


# FAZOVÉ ROVNOVÁHY

Podmínky rovnováhy v heterogenní soustavě

- 1) Tepelná rovnováha (stejná teplota ve všech fázích)
- 2) Mechanická -u- (stejný tlak -u- )
- 3) Chemická -u- (látkové složení soustavy se nemění)
- 4) Termodynamická -u- (Gibbsova energie se nemění => Chem. potenciál každé složky musí být stejný ve všech fázích.)



$$\mu_{\text{H}_2\text{O}(l)} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}$$

$$\mu_{\text{EtOH}(l)} = \mu_{\text{EtOH}(g)}$$

ale  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \neq \mu_{\text{EtOH}}$

$$dG_{\text{celk.}} = 0 (p, T)$$

$$-u- = dG^{\text{H}_2\text{O}} + dG^{\text{EtOH}} + \dots (p, T)$$

Pro soustavu v rovnováze platí Gibbsův fázový zákon:  $n + f = \Delta + \delta + 2$

- $n$ ... počet stupňů volnosti soustavy
- $n = 0$  ... invariantní soustava
- $n = 1$  ... univariantní -u-
- $n = 2$  ... divariantní -u-

- $f$ ... počet fází v soustavě ( $f \geq 1$ )
- $\Delta$ ... -u- složek -u- ( $\Delta \geq 1$ )

Při TD ději se může měnit tlak, teplota, koncentrace složek v jednotlivých fázích. ~~zachování~~ z těchto veličin<sup>u</sup> možno měnit jen  $n$  -u-  
účet počet = počet stupňů volnosti soustavy  $n$ . (Aby se zachoval počet fází)

Počet složek = minimální počet čistých látek, jichž je třeba k realizaci kterékoli z přítomných fází heterogenní soustavy.

- Př: Určete počet složek soustavy obsahující  $\text{CaCO}_3, \text{CaO}, \text{CO}_2$ .
- a) obsahuje-li soustava 7 molů  $\text{CaCO}_3, 1$  mol  $\text{CaO}, 1$  mol  $\text{CO}_2$
  - b) -u- -u- 7 -u-, 2 moly -u-, 1 -u-

Řešení: CaO a CO<sub>2</sub> v molárním poměru 1:1 je možno získat rozkladem CaCO<sub>3</sub>:  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

ada) Soustava má 1 složku (CaCO<sub>3</sub>). CaO a CO<sub>2</sub> mohou vzniknout rozkladem CaCO<sub>3</sub>.

ad b) Soustava má 2 složky (CaCO<sub>3</sub>, CaO). 1 mol CaO a 1 mol CO<sub>2</sub> vzniknou rozkladem CaCO<sub>3</sub>. Nadbytečný 1 mol CaO by do soustavy přidán jako další složka.

Fázové přeměny jsou fyzikální děje vyvolávající se diskontinuální změnou některé vlastnosti soustavy, k níž dochází při přesně definovaných hodnotách teploty a tlaku.

fázový přechod / prvního řádu (= přeměny skupenských stavů:  $g \rightarrow l, l \rightarrow s, s \rightarrow g, \dots$ )  
 - a' přeměna / druhého řádu (= např. změna krystalové soustavy, ztráta feromagnetismu při Curieově teplotě, ...)

### Jednosložkové soustavy

### Fázové diagramy jednosložkových soustav

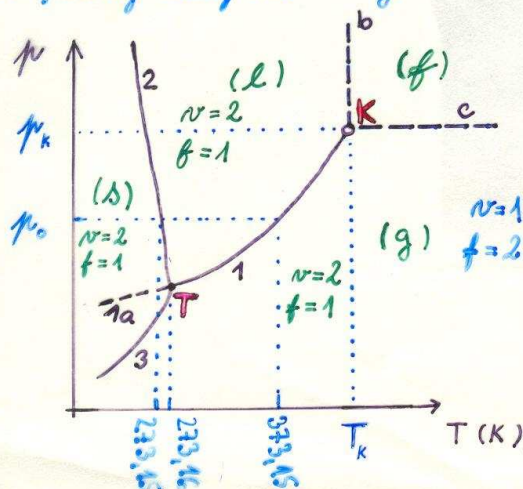
$$n + f = \Delta + 2 \quad (GFZ)$$

$$\Delta = 1 \Rightarrow n + f = 3 \Rightarrow 3 \text{ možnosti: } n=0 \wedge f=3$$

$$n=1 \wedge f=2$$

$$n=2 \wedge f=1$$

Př: fázový diagram vody



**K** ... kritický bod ( $p_k, T_k$ )

**T** ... trojný bod ( $n=0, f=3$ )

1 ... vypařování (kondenzace)  
 1a ... rovnováha  $(g) \rightleftharpoons (l)$  metastabilní stav, podchlazená voda

2 ... tání (tuhnutí)

3 ... sublimace (desublimace)

$b, c$  ... ohraničují fluidní oblast ( $f$ )

$$p_0 = 101,325 \text{ kPa}$$

Pozn: Graf je ve skutečnosti složitější, existuje 6 krystalických forem ledu



Fluidní stav: Nelze rozlišit kapalný a plynný stav a ani přechod do této oblasti není spojen se vznikem viditelného rozhraní.

Rovnováha mezi dvěma fázemi (I, II)

TD podmínka rovnováhy:  $\mu^I = \mu^{II}$   
 Jednosložková soustava:  $\mu = G_m$  (neboť složení se nemění)  
 Tedy:  $G_m^I = G_m^{II}$  / změřme stav soustavy o  $dT$  a  $dp$

$$G_m^I + dG_m^I = G_m^{II} + dG_m^{II} \quad (G_m^I = G_m^{II})$$

$$dG_m^I = dG_m^{II} \quad dG = -S_m dT + V_m dp$$

$$-S_m^I dT + V_m^I dp = -S_m^{II} dT + V_m^{II} dp \quad / \text{Vytákneme } dT, dp$$

$$dp (V_m^I - V_m^{II}) = dT (S_m^I - S_m^{II})$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^I - S_m^{II}}{V_m^I - V_m^{II}} = \frac{\Delta S_{m,if}}{\Delta V_{m,if}}$$

f... fúze = fázová přeměna

Izobarický vratný děj:  $\Delta S_m = \frac{\Delta Q_{rev, p, m}}{T} = \frac{\Delta H_{m,if}}{T}$

Po dosazení:  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{m,if}}{T \Delta V_m}$  Clapeyronova rovnice (platí pro všechny fázové přeměny)

$\Delta H_{m,if}$ : molární enthalpie příslušné fázové přeměny (viz tabulky)  
 $\Delta V_m$  ... změna molárního objemu při fázové přeměně

Je-li 1 fáze plynná, lze Clapeyronovu rovnici zjednodušit, neboť molární objem látky v pevném nebo kapalném skupenství je zanedbatelně malý proti  $V_m$  ve skupenství plynném:  $\Delta V_m \approx V_m^{(g)}$   
 $V_m^{(g)}$  vyjádříme ze stavové rovnice ideálního plynu:  $V_m^{(g)} \approx \frac{RT}{p}$

Dosadíme do Clapeyronovy rovnice: (pozn.  $\Delta H_m = \Delta H_{m,if}$  - pro zjednodušení)

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \cdot \frac{RT}{p}} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{1}{T^2} dT \quad \left| \begin{array}{l} \text{Integrovejme.} \\ \int \frac{dx}{x} = \ln x + k \\ \int \frac{1}{x^2} dx = -\frac{1}{x} + k \end{array} \right.$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_m}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\left[ \ln p \right]_{p_1}^{p_2} = \frac{\Delta H_m}{R} \left[ -\frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \Rightarrow \ln p_2 - \ln p_1 = \frac{\Delta H_m}{R} \left( -\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right)$$

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



$\ln x = \frac{\log x}{\log e} \Rightarrow \ln x \approx 2,303 \log x$

$\log \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_m}{2,3R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Clausiova-Clapeyronova rovnice platí pro rovnováhy mezi dvěma fázemi, z nichž jedna je plynná.

Úpravou:  $\log p_2 - \log p_1 = -\frac{\Delta H_m}{2,3R \cdot T_2} + \frac{\Delta H_m}{2,3R \cdot T_1}$

$\log p_2 = -\frac{\Delta H_m}{2,3R} \cdot \frac{1}{T_2} + \left( \frac{\Delta H_m}{2,3R \cdot T_1} + \log p_1 \right)$  / označme:  $p_2 = p$   
 $T_2 = T$

Srovnaj

$\log p = -\frac{A}{T} + B$  ... Augustova rovnice (empirická)

Vic. 2. př.

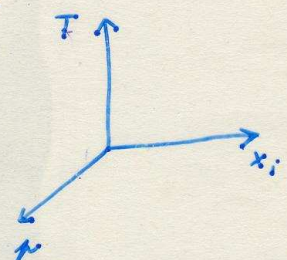
Dvojsložkové soustavy

Mísitelnost složek   
 - neomezená (plyny, některé kapaliny a pevné látky)   
 - omezená (voda - olej)   
 - složky prakticky nemísitelné (voda - rtuť)

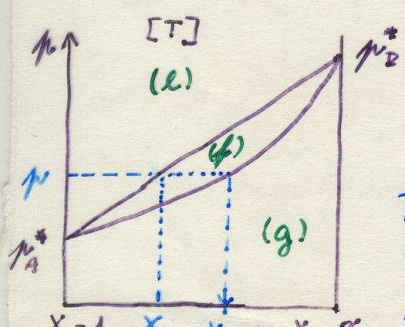
GFZ:  $\nu + f = \Delta + 2$    
 $\Delta = 2 \Rightarrow \nu + f = 4 \Rightarrow \nu = 0 \wedge f = 4$    
 $\nu = 1 \wedge f = 3$    
 $\nu = 2 \wedge f = 2$    
 $\nu = 3 \wedge f = 1$

Byl by potřeba 3 rozměrný diagram: (neboť  $\nu \leq 3$ )

Obtížné znázornění  $\Rightarrow$  uvažují se plošné řázy (izotermické nebo izobarické)



$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2}$



$X_A = 1, X_B = 0$  and  $X_A = 0, X_B = 1$

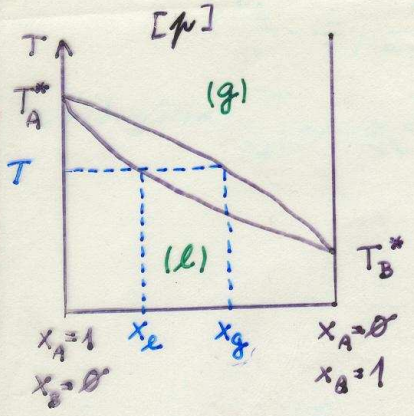
izotermický diagram

A) Rovnováhy mezi kapalnou a plynnou fází

$p_A^*, p_B^*$  ... tlaky čistých složek A, B

Při dané teplotě T je kapalina charakterizovaná složením  $x_B$  uvedena do varu při tlaku  $p$ . Páry mají složení  $x_g$ . Pokud je chladičem odvádíme do předlohy, mění se postupně složení roztoku v destilační kaňce (obohaceni méně těžkou složkou).





izobarický diagram

$T_A^*, T_B^*$  ... teploty varu čistých složek A, B

Při daném tlaku  $p$  je kapalina charakterizovaná složením  $x_l$  uvedena do varu při teplotě  $T$ . Páry pak mají složení  $x_g$ . Jsou-li páry odváděny do předlohy, mění se složení destilovaného roztoku (v destilační baňce roste koncentrace méně těžké složky). - ! platí pro otevřené systémy (odvod látky pryč)

Pro uzavřené systémy = rovnováha  $\Rightarrow$  složení  $x_l$  a  $x_g$  a pakové pravidlo - viz. dále

\*, \*\*

Rozpuštěnost plynů v kapalinách

Henryho zákon:  $p_B = k_H \cdot x_B$

$k_H$  ... konstanta úměrnosti  
" (Henryho konstanta - viz. tabulky)

\*\*\*

$p_B$  ... parciální tlak plynné složky B nad roztokem  
 $x_B$  ... molární zlomek látky B v roztoku

Rozpuštěnost plynu v kapalině, s níž nereaguje, je přímo úměrná parciálnímu tlaku plynu nad roztokem.

Raoultův zákon:  $p_A = p_A^* \cdot x_A$

\*\*\*

Tlak par kterékoliv složky nad ideálním roztokem je úměrný jejímu molárnímu zlomku v roztoku. Konstantou úměrnosti je tlak par této složky v čistém stavu a při téže teplotě.

Pr<sup>o</sup>

Koligativní vlastnosti - roztoky netěkavých látek

= takové vlastnosti roztoků, které neodvisí na kvalitě rozpouštědla, ale jen na jejím množství.

- Jde o: 1) snížení tlaku nasycených par rozpouštědla nad roztokem (zvýšení teploty varu, snížení teploty tuhnutí roztoku)
- 2) osmotický tlak

Tyto jevy nastanou při splnění dvou podmínek:

- 1) Rozpuštěná látka je netěkavá (tj. nepřispívá k tlaku par nad  $\odot$ )
- 2) - " - " v  $\odot$  nedisociuje (jde o  $\odot$  neelektrolytů)



Nad roztokem netěkavé látky dochází ke snížení tlaku par ve srovnání s tlakem par nad čistým rozpouštědlem,  $p_0 < p$  a je úměrné jejímu mol. zlomku

### Ebulioskopický efekt

\*\*\*\*\*

= zvýšení teploty varu roztoku netěkavých látek ve srovnání s čistým rozpouštědlem.

$$T_{V0} - T_V^* = m_B \cdot K_e$$

$$K_e = \frac{M_A \cdot R \cdot (T_V^*)^2}{\Delta H_{m,vj\dot{p}}}$$

$$R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$M_A$  ... relativní molekulová hmotnost rozpouštědla  
 $\Delta H_{m,vj\dot{p}}$  ... molární enthalpie vypařování čistého rozpouštědla

$T_{V0}$  ... teplota varu roztoku

$T_V^*$  ... -"- -"- čistého rozpouštědla

$m_B$  ... molální koncentrace netěkavé látky v roztoku

$K_e$  ... ebulioskopická konstanta



### Kryoskopický efekt

= snížení teploty tuhnutí roztoků netěkavých látek ve srovnání s čistým rozpouštědlem.

$$T_t^* - T_{t\ominus} = m_B \cdot K_K$$

$\Delta T_t$  ! platnost podmíněna  
 $K_K$  ... kryoskopická konstanta  
tuhnutím pouze rozpouštědla

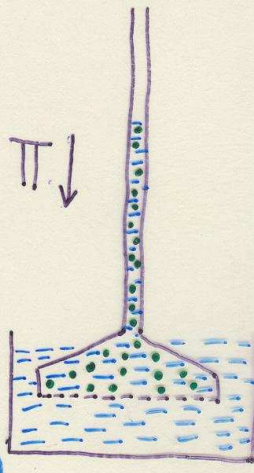
$T_t^*$  ... teplota tuhnutí čistého rozpouštědla  
 $T_{t\ominus}$  ... -||- -||- roztoku  
 $m_B$  ... molální koncentrace netěkavé látky v roztoku

### Využití ebullioskopického a kryoskopického efektu

Stanovení relativní molekulové hmotnosti rozpouštěné látky (viz praktikum) -  $M_r$  můžeme měřit pomocí osmotického tlaku (viz dále).  $\Rightarrow$  platí:  $\Delta T_v = K_e \frac{m_B}{M_B M_A}$  a  $\Delta T_t = K_K \frac{m_B}{M_B M_A}$  ( $m$  ... hmotnost)  
 $K_K > K_e \Rightarrow$  kryoskopie je citlivější metoda než ebullioskopie. Kryoskopie je téměř nezávislá na změnách atmosférického tlaku (x ebullioskopie:  $T_v = f(p)$ ). Při ebullioskopii hrozí větší nebezpečí tepelného poškození rozpouštěné látky nebo její chemické reakce s rozpouštědlem.

### Osmotický tlak $\Pi$

Jestliže oddělíme roztok od rozpouštědla polopropustnou membránou (propouští molekuly rozpouštědla, ale ne rozpouštěné látky), bude rozpouštědlo samovolně vnikat do roztoku a zředovat ho (snaha vyrovnat chemické potenciály látek na obou stranách membrány). Tento jev je osmóza. Chceme-li osmózu zabránit, musíme ze strany roztoku působit tlakem (= osmotický tlak  $\Pi$ ).



### Van't Hoffova rovnice:

$$\Pi = RTc$$

$$c = \frac{m}{V} = \frac{m}{M_r \cdot V}$$

$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
 $T(\text{K})$  ... teplota  
 $c$  ... molární koncentrace roztoku  
 $\Pi$  ... osmotický tlak (Pa)

$m$  (kg) ... hmotnost rozpouštěné látky  
 $M_r$  ( $\text{kg mol}^{-1}$ ) ... ~~relativní~~ molární hmotnost rozpouštěné l.  
 $V$  ( $\text{m}^3$ ) ... objem roztoku



Reálné soustavy

A) dokonale mísitelné kapaliny

- odchylky od Raoultova zákona

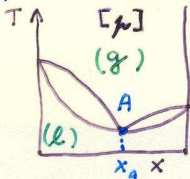
I) kladné odchylky: Celkový tlak nad dvousložkovým roztokem je vyšší, než odpovídá Raoultovu zákonu. Příčina: menší přitažlivé síly mezi částicemi než v čistých kapalinách

Př: aceton - sirouhlik

II) záporné odchylky: Celkový tlak nad dvousložkovým  $\ominus$  je nižší než podle R. z. Příčina: velké mezimolekulové přitažlivé síly ve srovnání s čistými složkami.

Př: aceton - chloroform

III) azeotropická soustava s minimem bodu varu (zvláštní případ I)

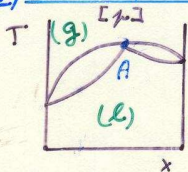


A... azeotropický bod (stejná složení kapalné a plynné fáze)

Při destilaci roztoku s tímto fázovým diagramem oddestiluje azeotropická směs o složení  $x_A$  a v destilační kaňce zůstane složka, která byla v přebytku. Př:  $H_2O - EtOH$ .

Azeotropickou směs (tj. o složení  $x_A$ ) nelze destilací rozdělit.  $x_A = 96\% EtOH$  (obj. %)

IV) azeotropická soustava s maximem bodu varu (zvláštní případ II)



V tomto případě napřed oddestiluje složka, která je v nadbytku - a v destilační kaňce zůstane azeotropická směs.

Př:  $HNO_3 - H_2O$ .  $x_A = 68\% \text{ mol. } \% HNO_3$

B) nemísitelné kapaliny (Př:  $H_2O - Hg$ ) nebo záso oběma/ne mísitelné (voda + benzén, voda - anilin ap.)

! Nesmějí spolu reagovat!

Chovají se nezávisle jedna na druhé.  $p = p_A^* + p_B^*$

$\Rightarrow$  Soustava vře při nižší teplotě než kterákoli z čistých složek. Tato teplota nezávisí na množství složek. Zůstává konstantní, dobud. se začne vypařovat těkavější složka. Pak se teplota skokem změní až na teplotu varu méně těkavé složky.

Využití: destilace s vodní párou:

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A^*}{p_B^*}$$

pom. využítí malé  $p_{H_2O}$   
 př:  $H_2O - \text{anilin}$  ( $p_c = 98^\circ C$ )  
 $\frac{m_{an}}{m_{H_2O}} = \frac{2}{3}$

$n_A, n_B$  látková množství látek A, B v destilátu.







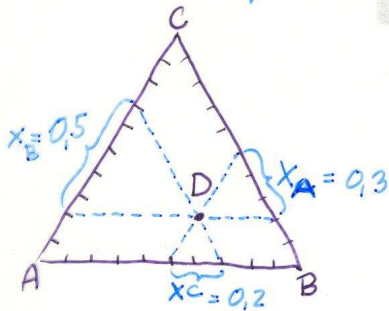
# TŘÍSLOŽKOVÉ SOUSTAVY

GFZ:  $v+f = 1+2$ ,  $\Delta = 3 \Rightarrow v+f = 5$   
 pokud  $f = 1$ , pak  $v = 4$ .

$\Rightarrow$  ? Čtyřrozměrný diagram??

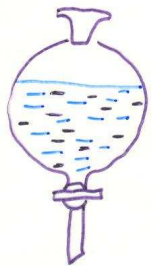
$\Rightarrow$  Zvolíme konstantní teplotu a tlak, získáme plošný diagram, tzv. Gibbsův trojúhelník.

Nezávislé proměnné:  $x_A, x_B$  ( $x_C = 1 - x_A - x_B$ ).  
 závislá proměnná

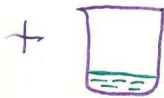


↙  
 Převodní látky z kapalné nebo pevné směsi do malého objemu rozpouštědla.

Rozdělovací rovnováhy ( $\rightarrow$  extrakce) "vytrpávání"



! základ = fázové diagramy



• rozpouštědlo nemísitelné s •.



Ustavila se rozdělovací rovnováha.

(Látka • se rozdělila mezi 2 vzájemně nemísitelná rozpouštědla).

~~látka •~~

• látka •, kterou chceme zakonzentrovat

• rozpouštědlo

$\mu_1 = \mu_2$  (TD podm. rovnováhy) \*\*

$$\Rightarrow \ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{\mu_1^* - \mu_2^*}{RT} \Rightarrow \exp\left(\frac{\mu_2^* - \mu_1^*}{RT}\right) = \frac{a_1}{a_2} = \text{konst.} = K_r$$

$K_r$  ... rozdělovací konstanta  
 $k_r = \frac{c_1}{c_2}$  ... -||- koeficient

(zřech. 0:  $a \approx c$ ) | někdy je třeba

Poměr aktivit látky rozpouštěné ve 2 nemísitelných kapalinách je při dané teplotě konstantní.

• brát ohled na asociaci (dimerizaci částic)  $\Rightarrow$  vliv na  $K_r$  (př.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )



Extrakce - je účinnější, jestliže extrahujeme několikrát menším objemem čistého rozpouštědla než jednou objemem velkým. = náročná extrakce  
 pozn.: teoreticky odvoditelná

Rovnováhy v mezifázových oblastech

Adsorpce = jeden z nejčastějších jevů na rozhraní fází

Adsorpce = zvýšení koncentrace složky v tenké vrstvě na mezifázi ve srovnání se stejně tlustou vrstvou uvnitř dané fáze.

Negativní adsorpce = snížení koncentrace jedné ze složek v mezifázi.

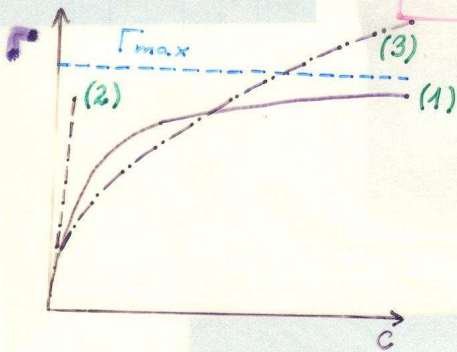
Př: adsorpce plynů na aktivní uhlí.

adsorbát  
 (= adsorbující se látka)

adsorbent (= látka, na jejíž povrchu dochází k adsorpci)

Mezi množstvím adsorbované látky na jednotkovém povrchu adsorbentu a koncentrací této látky v roztoku se ustálí rovnovážný stav = adsorpční rovnováha. Závislost naadsorbované množství látky na její koncentraci v roztoku (nebo plynu) při dané teplotě charakterizují adsorpční izotermy.

Langmuirova izoterma: 
$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max} \cdot b \cdot c}{1 + b \cdot c} \quad (1)$$



$\Gamma$  ... naadsorbované množství látky na jednotkový povrch (tzv. povrchový nadbytek)  
 $\Gamma_{max}$  ... maximální množství naadsorbované látky na jednotkový povrch  
 $c$  ... koncentrace (tlak) adsorbátu v roztoku  
 $b$  ... adsorpční koeficient

Je-li nízká koncentrace (tlak), tj.  $b \cdot c \rightarrow 0 \Rightarrow \Gamma = \Gamma_{max} \cdot b \cdot c$  ... Henryho izoterma (2)



## Freundlichova izoterma

$$\frac{m}{g} = k \cdot c^{1/n} \quad (3)$$

F12

$\frac{m}{g}$  ... počet molů látky adsorbované na hmotnostní jednotku adsorbentu

$c$  ... koncentrace adsorbované látky

$k, n$  ... experimentální konstanty

Adsorpce - fyzikální - van der Waalsovy (a podobné) interakce, může vznikat polymolekulární vrstva př. org. látky → aktivní ( $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ ) ap.

! adsorpční tepla jako tep. efekt

chemická (= chemisorpce) - chemické vazby mezi adsorbátem a adsorbentem, monomolekulární vrstva.

př.:  $\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe, Al, Zn, Cu}$  nebo  $\text{N}_2 \rightarrow \text{Pt, Pd, Ni}$  atd.

Využití adsorpce:

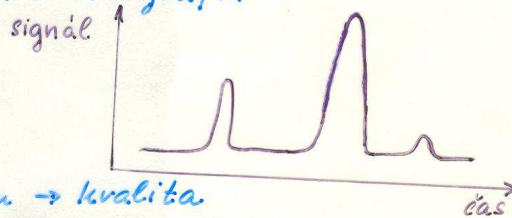
- filtry v ochranných maskách
- čištění vody
- zachycování průmyslových exhalátů
- chromatografická analýza (tzv. adsorpční chrom. z.)

adsorbent = stacionární fáze

adsorbáty v roztoku = mobilní fáze.

Princip: různé látky jsou různě silně adsorbovány, a proto jsou unášeny různými rychlostmi. Dojde k rozdělení směsi. Rychlost pohybu je charakteristická pro danou látku.

Záznam chromatografu:



Poloha píku → kvalita

Plocha pod píkem → kvantita

- iontová adsorpce = adsorpce iontů z roztoku - elektrostatické síly na minerály a polymery ap. (zeolity) (synтетické prykyřice)

! často se projevuje výtěšňováním jedné látky druhou