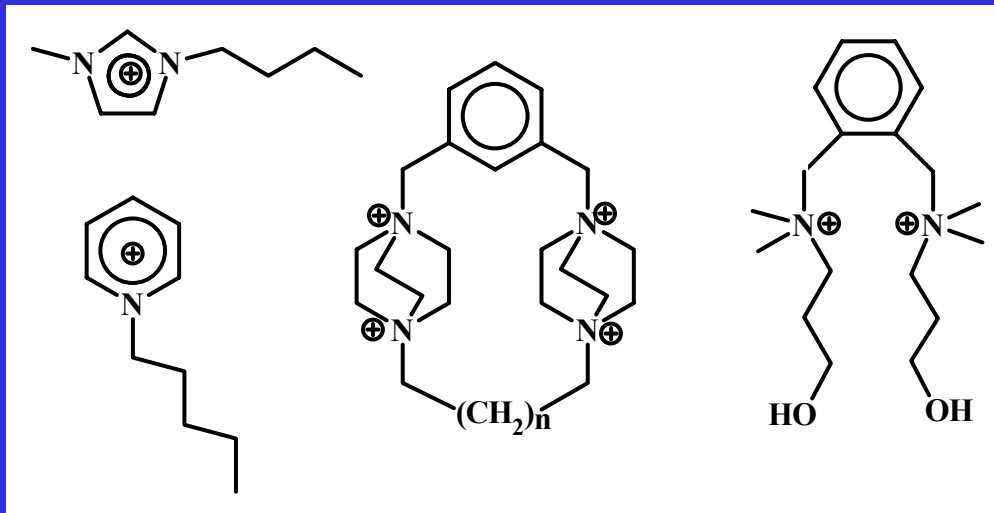


Kapaliny

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,



Cl^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- ,
 $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, PF_6^- , SnCl_3^- ,
 BCl_3^- , BF_4^- , NO_3^- ,
 $\text{OSO}_2\text{CF}_3^-$ (triflát),
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$,
 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, PO_4^{3-} 1

Iontové kapaliny

Nejstarší známá : $\text{EtNH}_3^+\text{NO}_3^-$ t.t. $12\text{ }^\circ\text{C}$

→ kapalné za laboratorní teploty nebo nízká t.t.

→ teplotní rozsah $-40\text{ }^\circ\text{C}$ do $400\text{ }^\circ\text{C}$

→ velmi polární, nekoordinující, zcela ionizované

→ netěkavé – neměřitelná tenze par

→ nehořlavé, neoxidující, tepelně stabilní

→ elektrochemický rozsah $> 4\text{V}$ (nejsou oxidovány nebo redukovány)

→ nemísitelné s organickými rozpouštědly

→ hydrofobní IK nemísitelné s vodou

Děrová teorie kapalin

Pevná 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_{kin} se pohybují se strukturou, molekuly s nízkou E_{kin} se účastní vdW interakcí

Děrová teorie kapalin

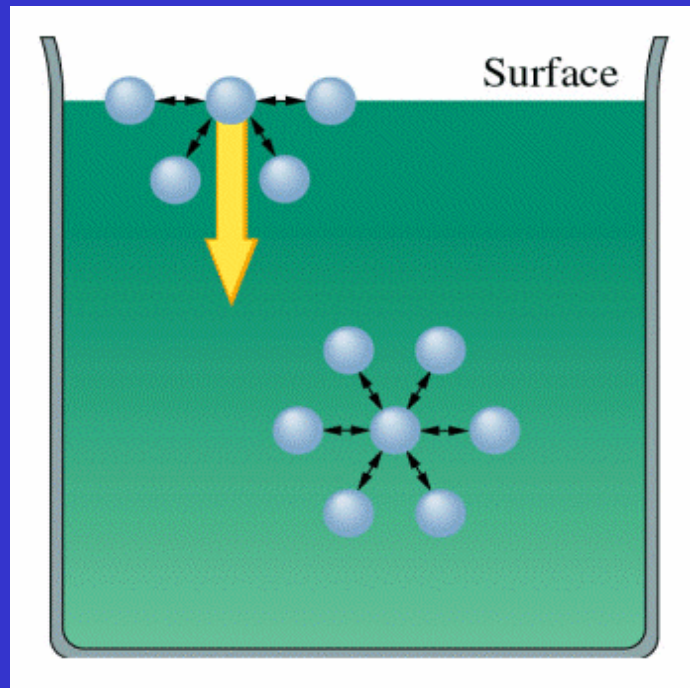
Dva druhy molekul v kapalinách:

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_{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.

Energie na vytvoření 1 m² nového povrchu.

Povrchové napětí

Volná povrchová energie

$$E = \gamma S$$

γ = povrchové napětí [N m⁻¹ = J m⁻²]

S = plocha povrchu

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

Energie spotřebovaná na tvorbu nového povrchu = vytrhnout molekuly z míst uvnitř kapaliny (pevně vázané) a přenést na povrch (hůře vázané)



Povrchové napětí

Vodoměrka

Desinfekce

Tenzidy - mýdla

Rozhraní (T, 20 °C)

γ , Povrchové napětí [mJ m^{-2}]

Voda / Vzduch

72.75

Hg / Vzduch

472

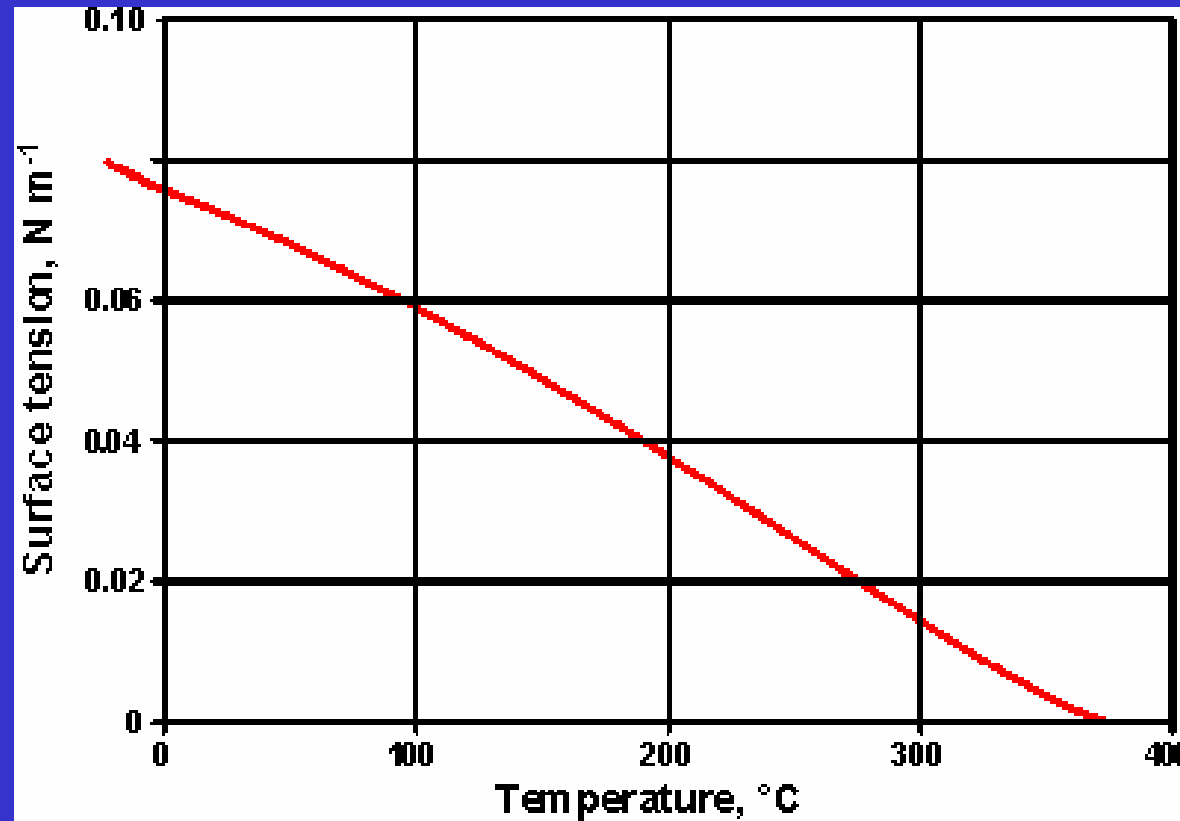
Benzen / Vzduch

28.88

Voda / Vzduch (100 °C)

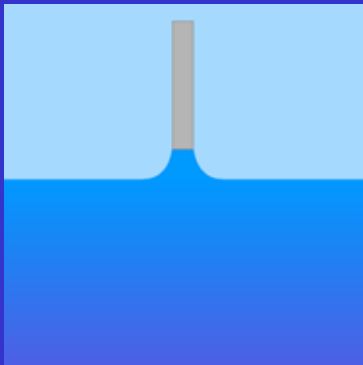
58.0

Povrchové napětí vody

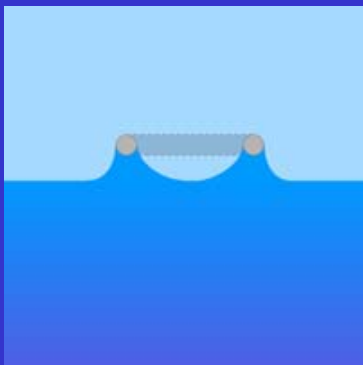


Mytí teplou vodou

Měření povrchového napětí

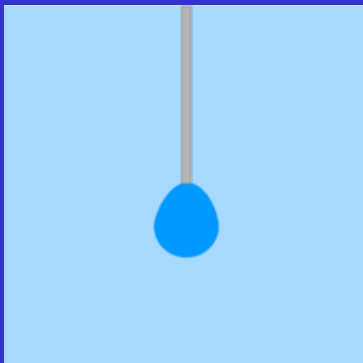


Tensiometr
Destička - Wilhelmy



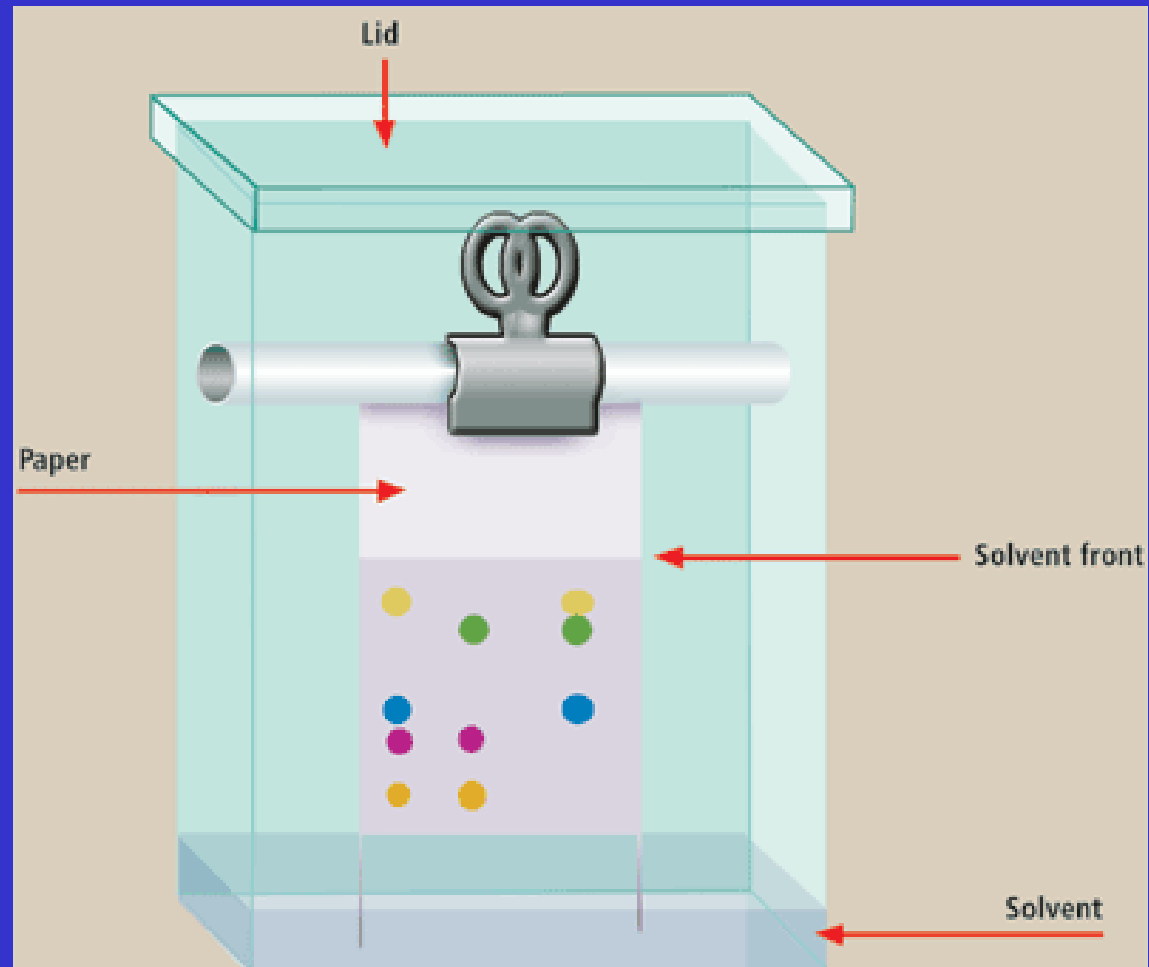
Tensiometr
Kroužek – DeNouy

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



Visící kapka

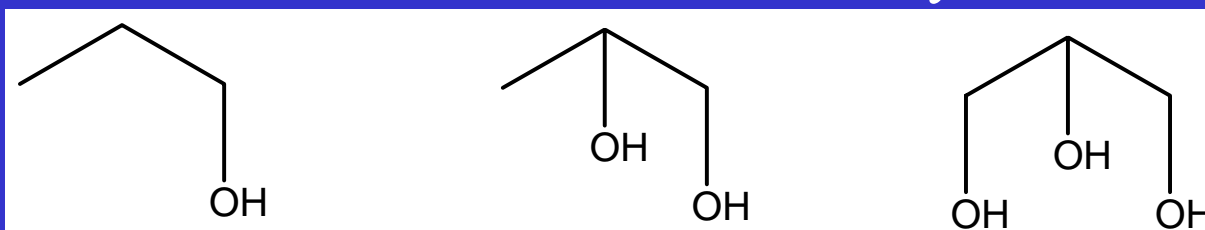
Papírová chromatografie



Viskozita

Vnitřní tření, odpor kapaliny k toku

Roste s rostoucími mezimolekulovými silami:



Roste s délkou řetězce, proplétání

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

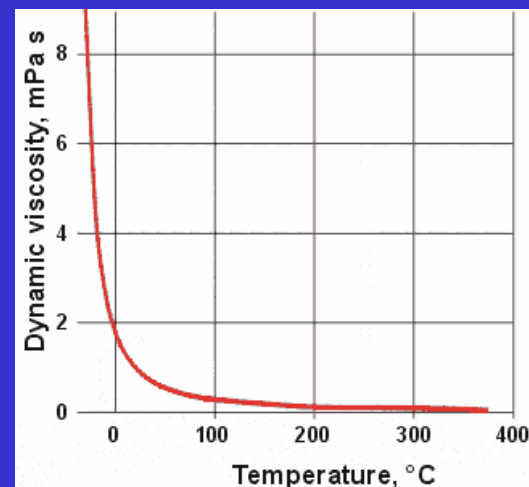
Stokesova rovnice

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

η = viskozita [kg m⁻¹ s⁻¹]

r = poloměr kuličky

v = rychlost pohybu



Vypařování kapalin a kondenzace par

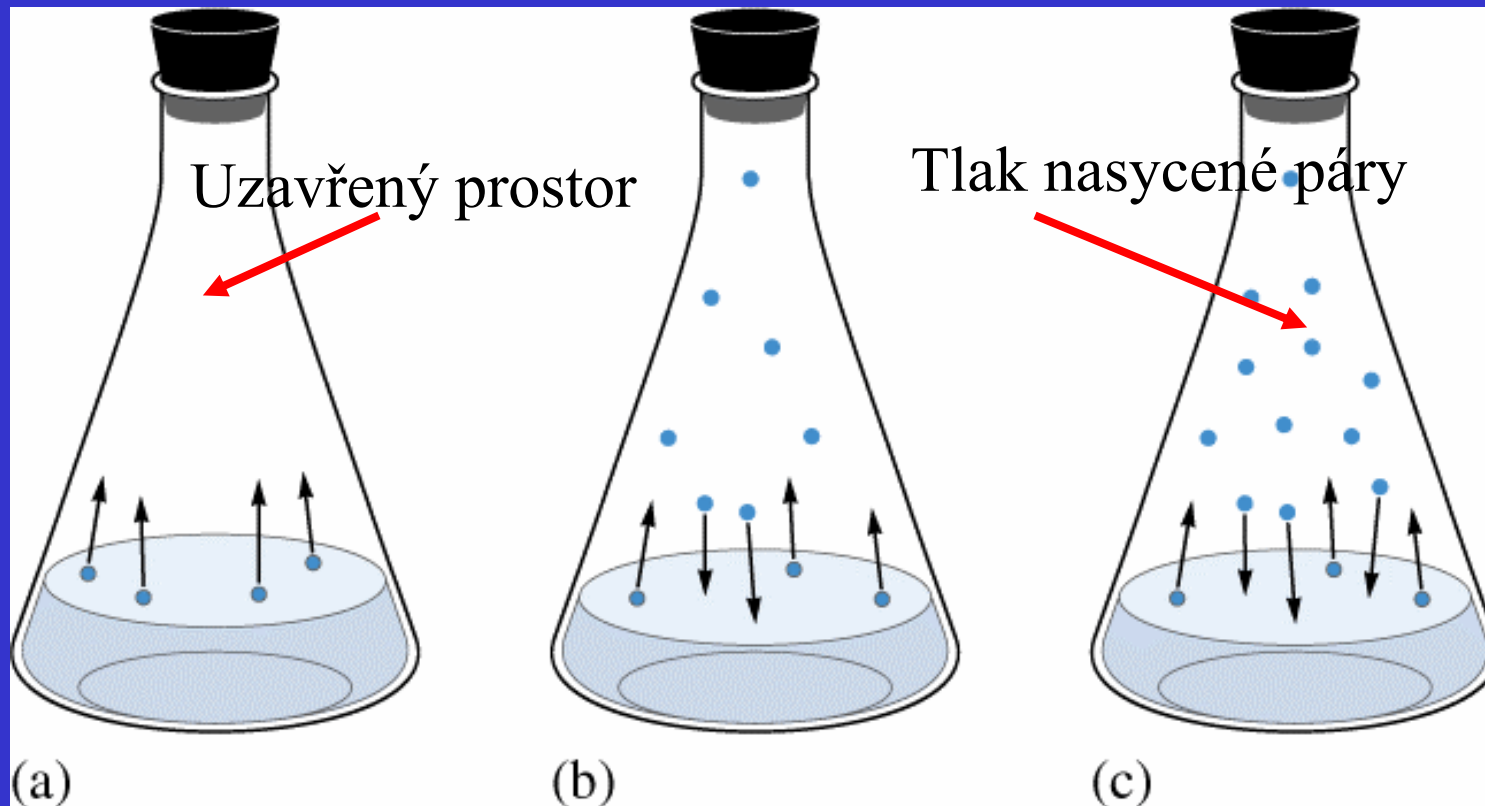
Molekuly u povrchu kapaliny, které mají dostatečnou E_{kin} a správný směr pohybu, mohou překonat vdW síly, povrchové napětí a opustit kapalinu do plynné fáze (i pod t. v.)

Odcházejí energeticky bohaté molekuly – kapalina se ochlazuje

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

Výparné a kondenzační teplo

Tenze par = tlak nasycené páry



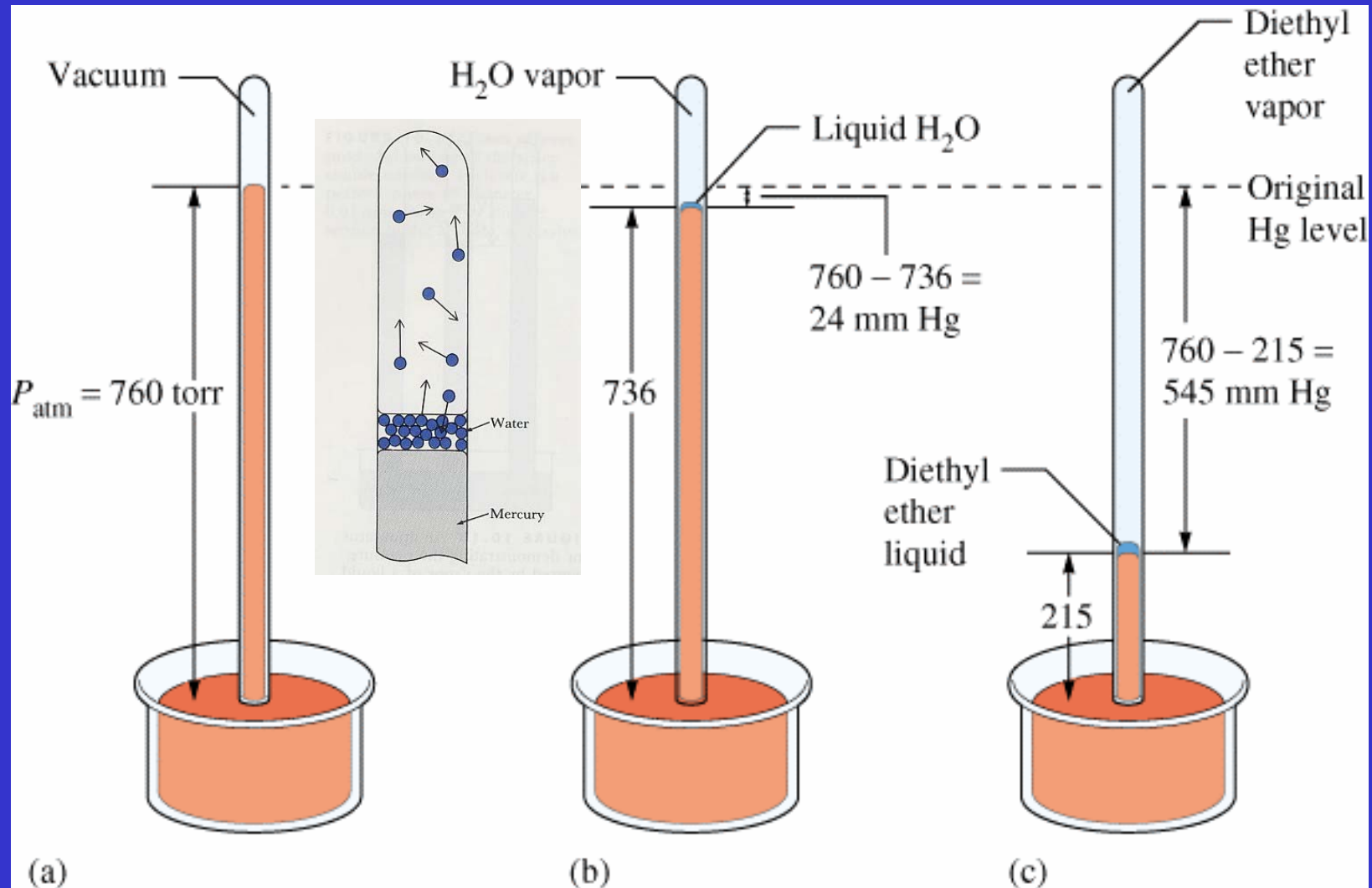
Dynamická rovnováha

**Tenze par = tlak nasycené páry
[torr]**

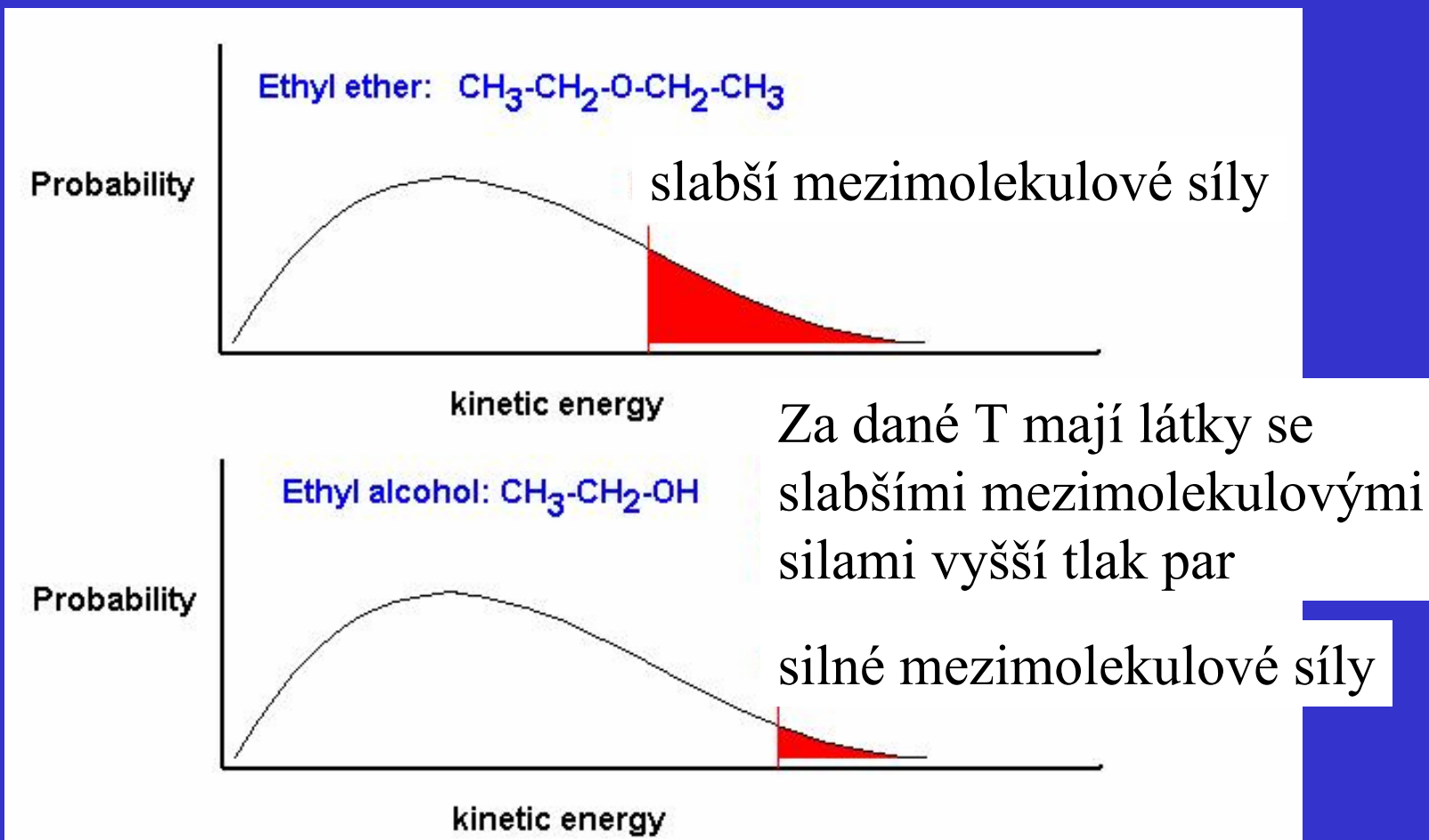
Teplota Látka	20 °C	25 °C	50 °C
Voda	17.5	23.8	92.5
Diethylether	377	470	1325

Tenze par roste s teplotou (760 torr = 101.325 kPa)

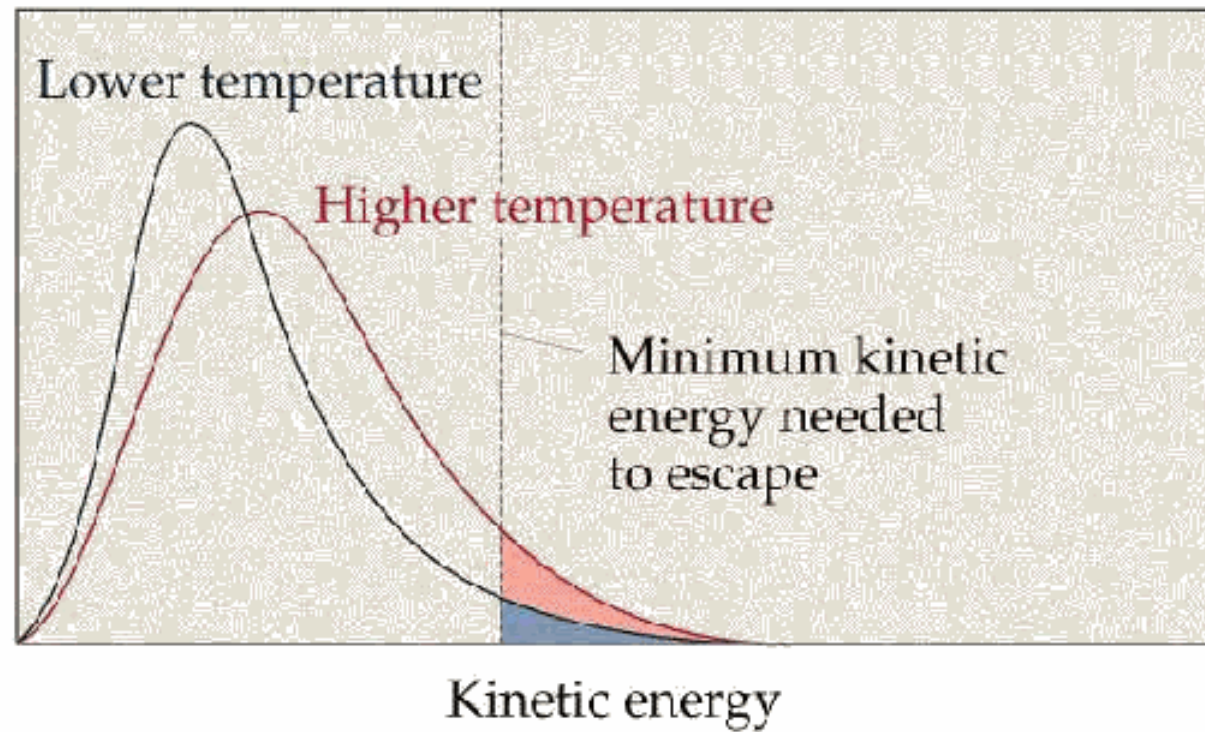
Tenze par



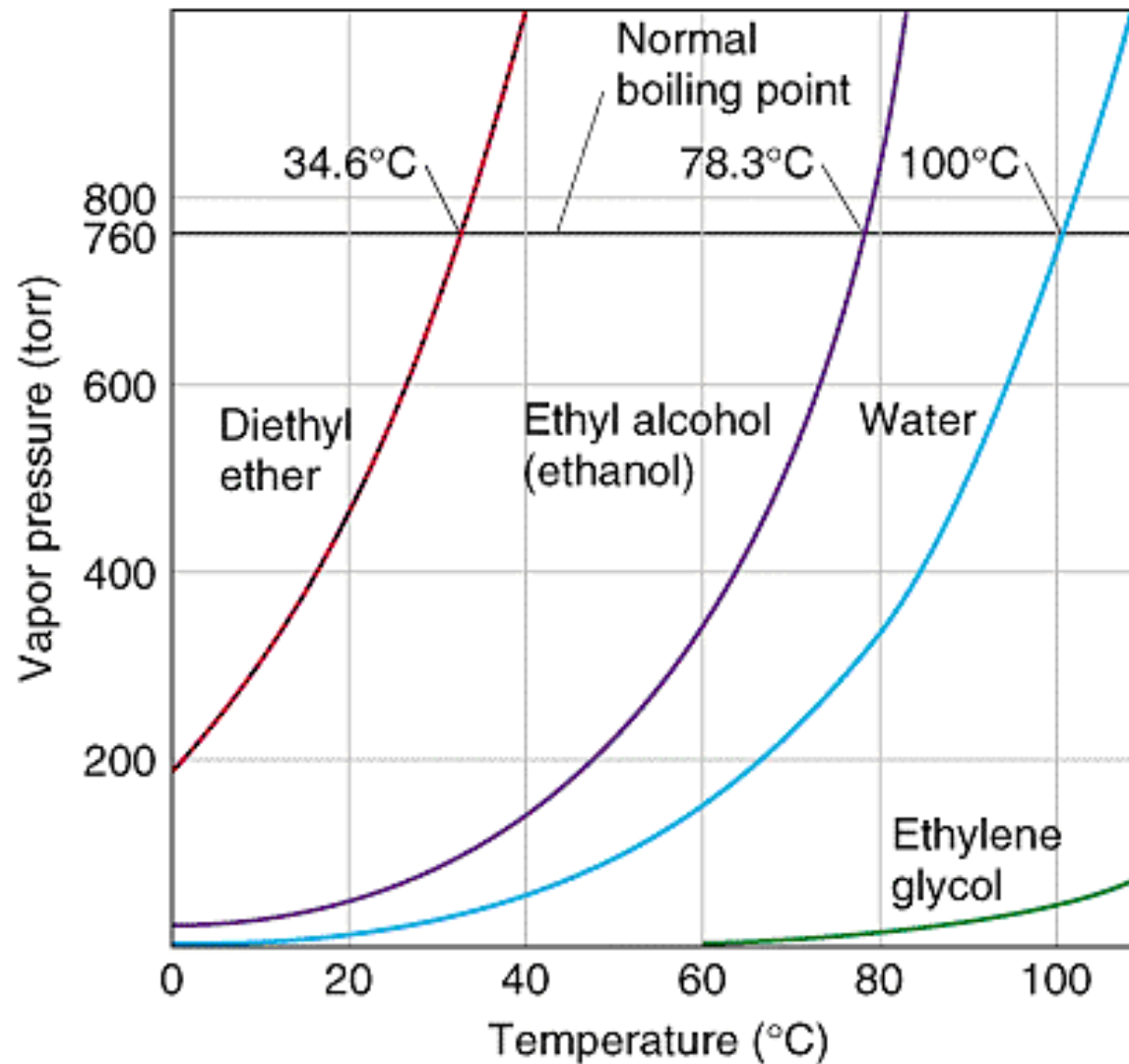
Tenze par z hlediska kinetické teorie



Tenze par roste s teplotou



Tlak nasycených par



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

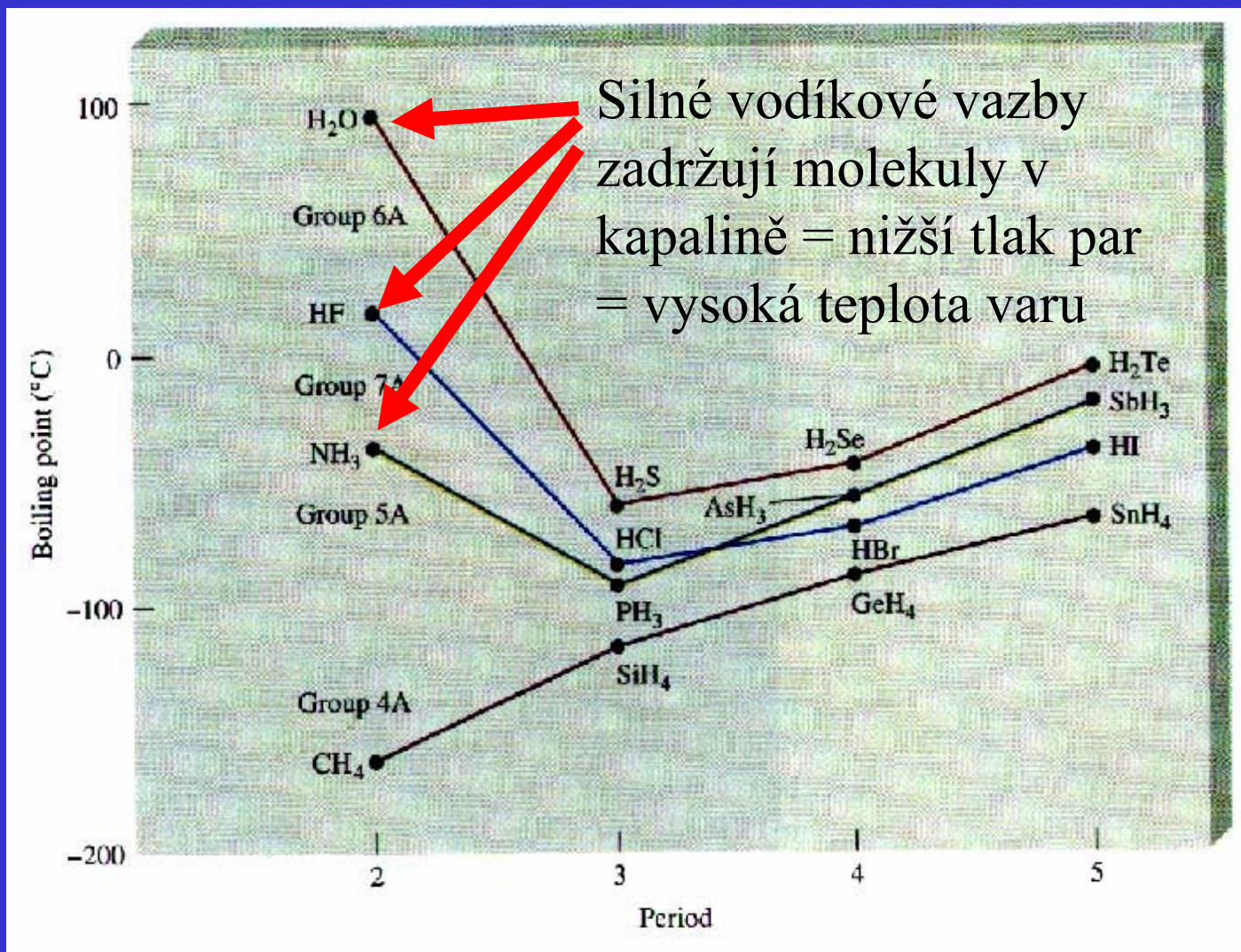
Normální bod varu = teplota, při které se vyrovná tenze par s vnějším tlakem 101.325 kPa

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

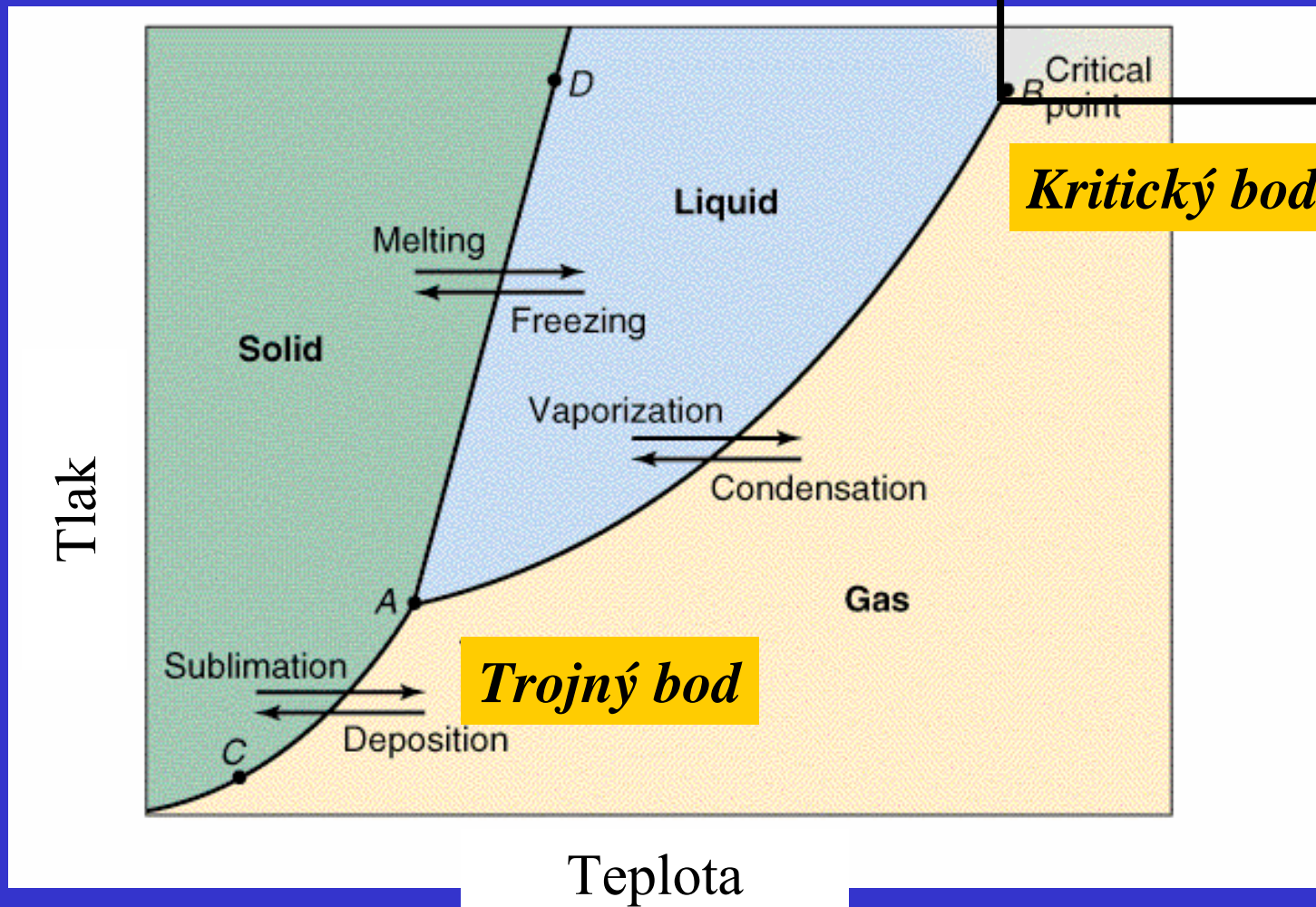
Normální bod sublimační = teplota, při které se vyrovná tenze par pevné látky s vnějším tlakem 101.325 kPa

Var a sublimaci lze vyvolat zahříváním nebo snížením tlaku

Normální body varu hydridů 14. – 17. skupiny



p-T fázový diagram



p-T fázový diagram

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

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

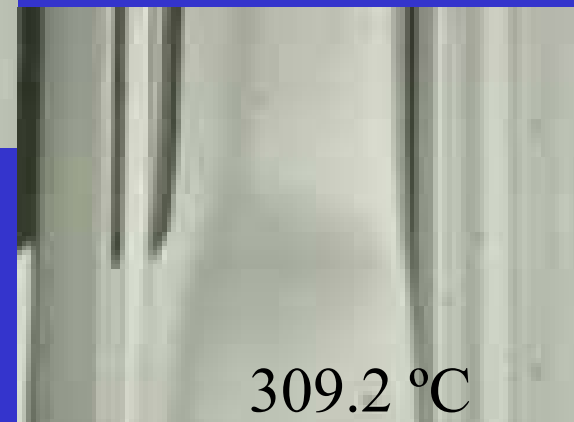
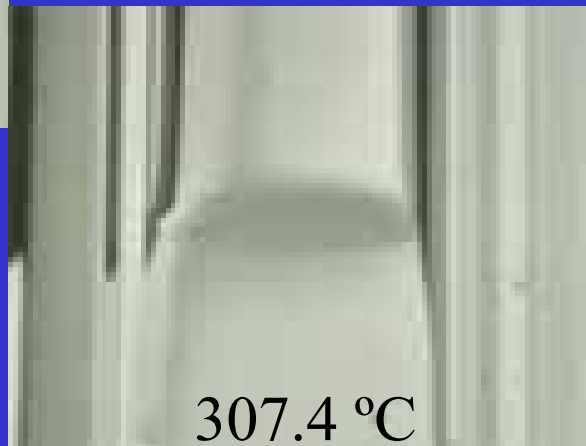
Kritická teplota - minimální teplota pro zkapalnění plynu zvýšeným tlakem

Kritický tlak

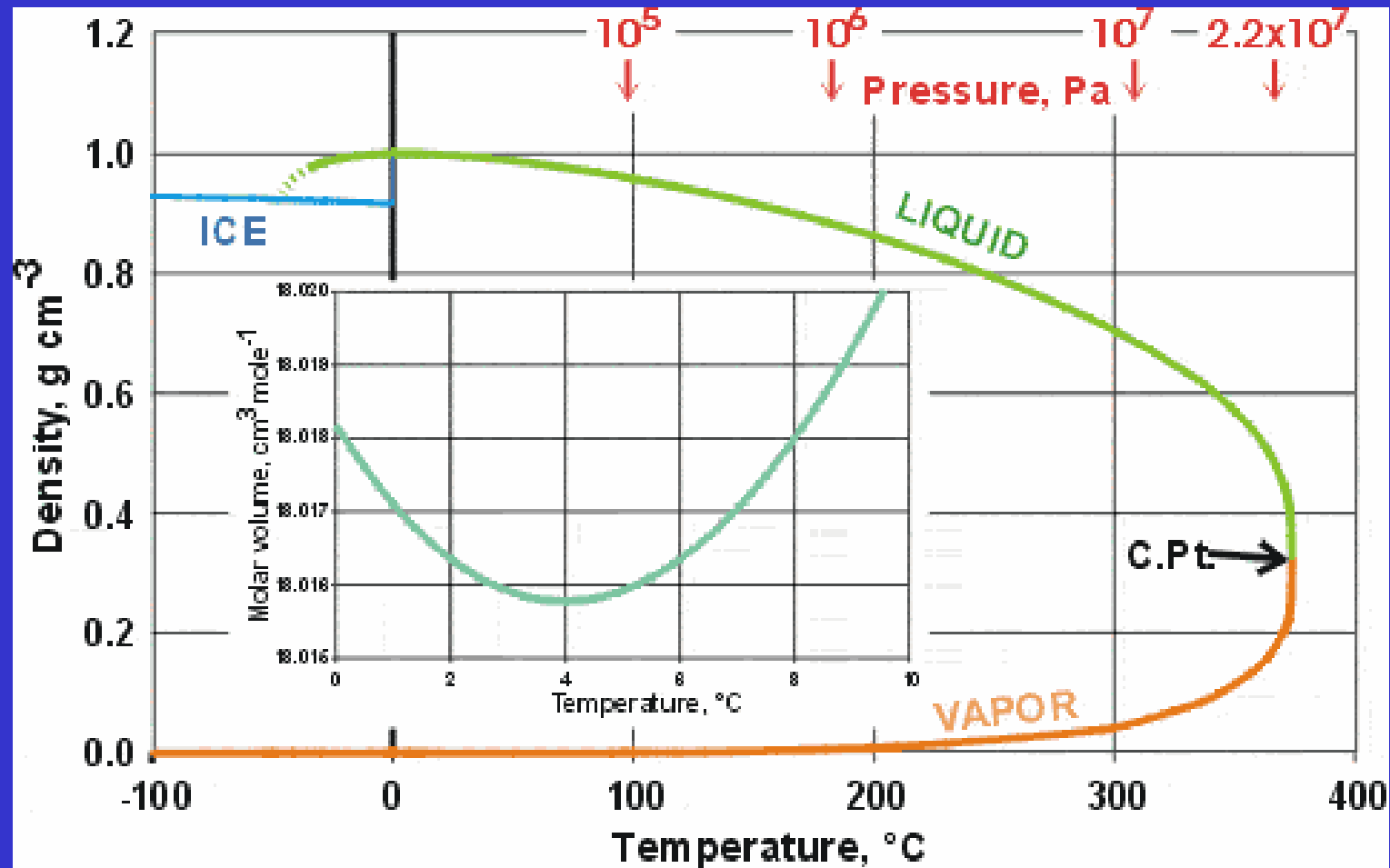
Kritický bod benzenu



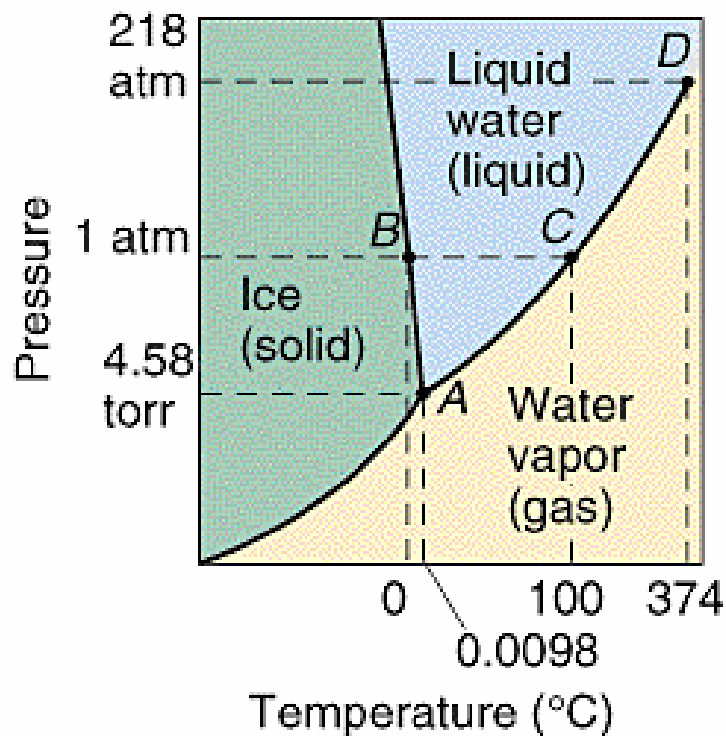
Zmizí fázové rozhraní mezi l a g
(meniskus)



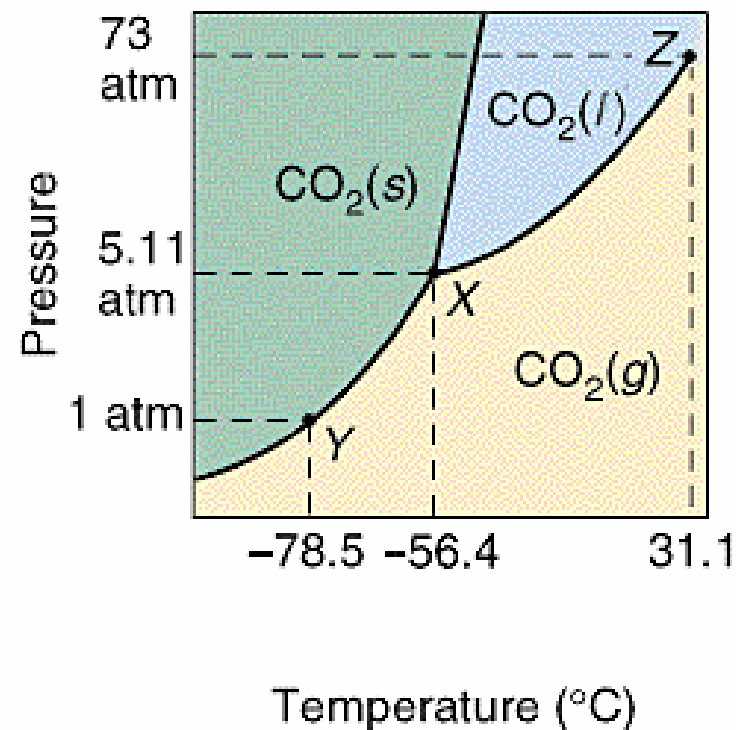
Hustota vody (g, l, s)



p-T fázový diagram



Zvýšení tlaku snižuje
teplotu tání vody
= anomálie



Zvýšení tlaku způsobí
zmrznutí kapaliny

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

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

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


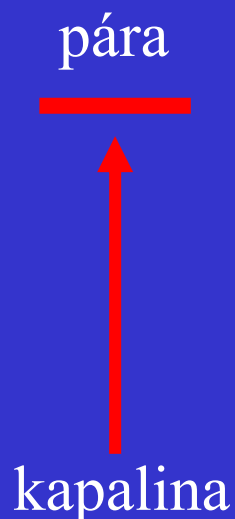
Integrovaná Clausius-Clapeyronova rovnice

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

Troutonovo pravidlo

$\Delta G = 0$ v rovnováze, při fázových přeměnách

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$



Pro různé kapaliny (nepolární) je za normálního bodu varu výparná molární entropie přibližně stejná

$$\Delta S_{m,výp}^0 \frac{\Delta H_{m,výp}^0}{T_v} = 90 JK^{-1} mol^{-1}$$

Neplatí pro vodu při 100 °C – velmi silné H můstky = velmi uspořádaná struktura = malá entropie kapalné vody

$$\Delta S_{výp}^0 = 109 J K^{-1} mol^{-1}$$

Difuze

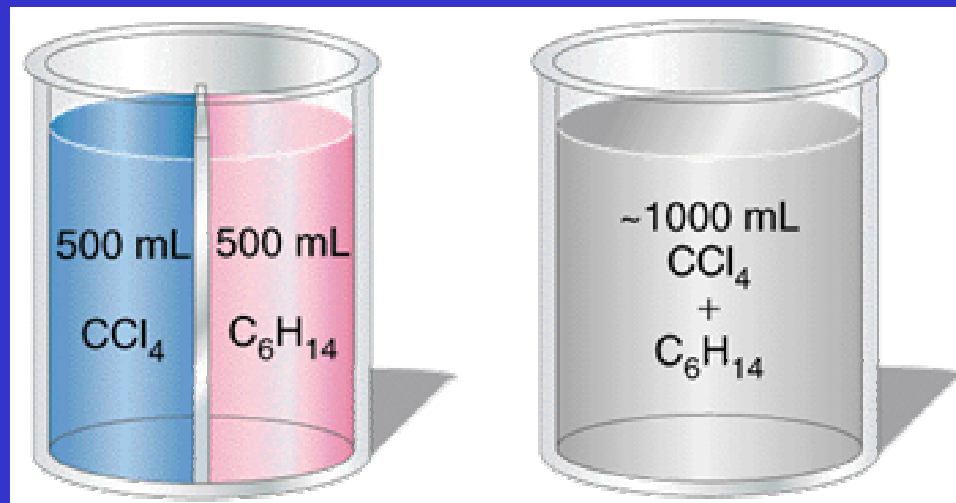
Probíhá v kapalinách a plynech,
v pevných látkách za zvýšené teploty

Samovolné míšení látek

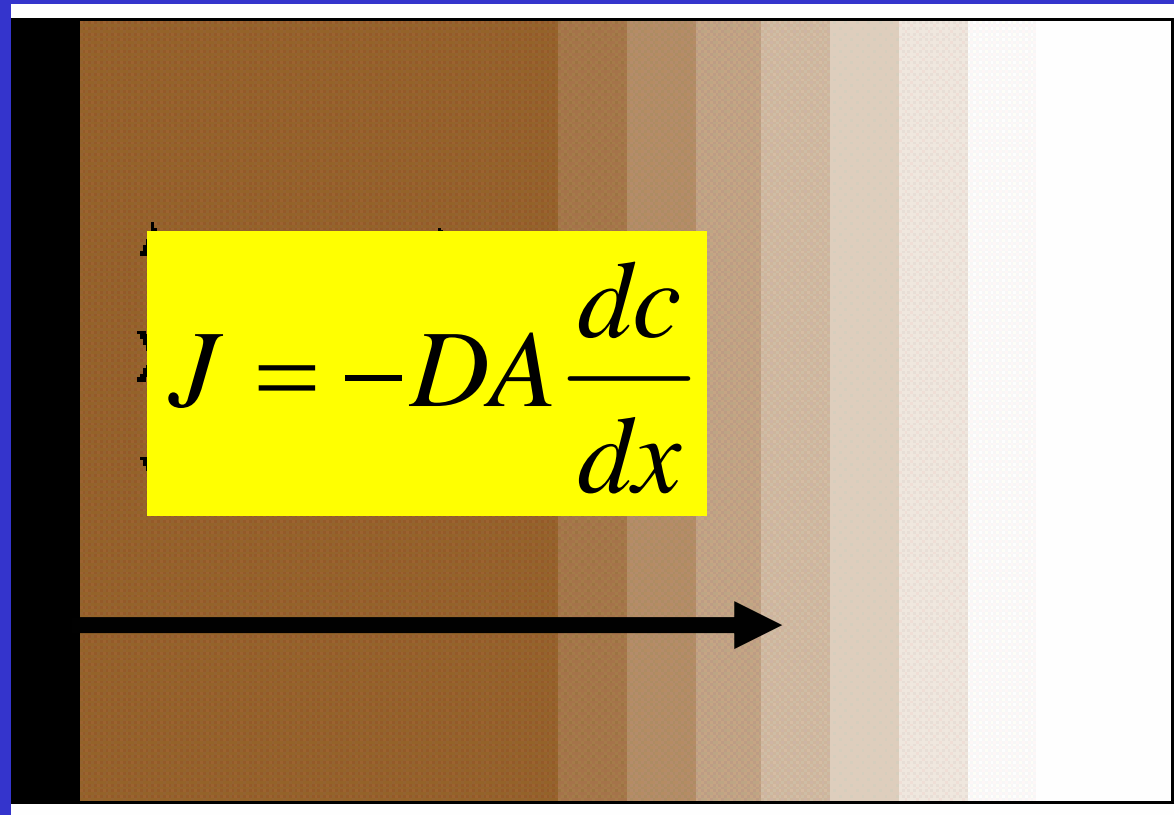
Výsledek nahodilého pohybu molekul

1. Fickův zákon

$$J = -DA \frac{dc}{dx}$$



1. Fickův zákon



J = difuzní tok
[mol s⁻¹ m⁻²]

D = difuzní koeficient

dc/dx = gradient konc.

A = plocha [m²]