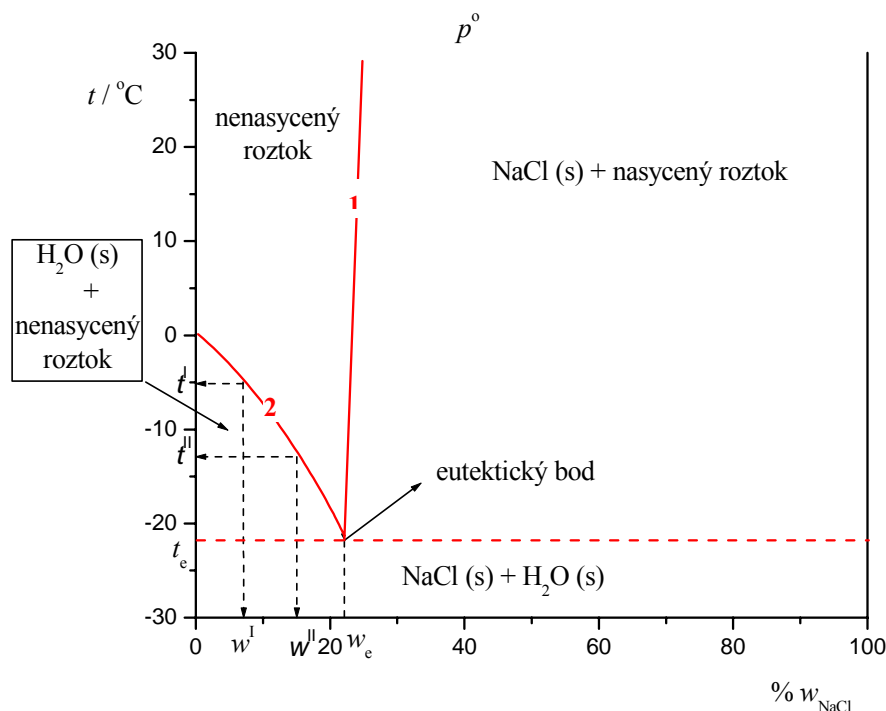


Soustava kapalina + tuhá látka

Izobarický fázový diagram pro soustavu obsahující vodu a chlorid sodný



Křivka 1 – znázorňuje závislost rozpustnosti chloridu sodného ve vodě na teplotě.

Křivka 2 – znázorňuje závislost teploty tání na složení roztoku – viz kryoskopický efekt. Lineární je tato závislost pouze pro zředěné roztoky.

Dvofázové oblasti (NaCl(s) + nasycený roztok, H₂O(s) + nenasycený roztok) mají podle Gibbsova zákona fází dva stupně volnosti. Zvolíme-li tlak a teplotu, je složení roztoku dáno hodnotou na příslušné křivce. Např. přidáme-li k ledu o teplotě t^{II} takové množství NaCl, aby jeho hmotnostní zlomek v celé soustavě měl hodnotu w^{I} , část ledu roztaje a složení vzniklého roztoku bude odpovídat zlomku w^{II} .

Eutektický (eutonický) bod – zobrazuje teplotu ($t_e = -21,2^\circ\text{C}$) a složení soustavy ($w_e = 22,4\%$), ve které koexistují tři fáze – nasycený roztok, led a tuhý chlorid sodný. Jeden stupeň volnosti, který má tato soustava, jsme vyčerpali na volbu tlaku. Eutektická teplota je nejnižší teplota, při které v soustavě existuje kapalná fáze, pod touto teplotou již soustava obsahuje pouze led a tuhý chlorid sodný.

TŘÍSLOŽKOVÉ SYSTÉMY

Soustava dvou nemísitelných kapalin a tuhé látky rozpustné v obou kapalinách

Přidáme-li ke dvěma nemísitelným kapalinám (rozpouštědlům I, II) tuhou látku (B), která se v nich rozpouští, rozdělí se množství látky B mezi tato rozpouštědla – ustaví se tzv. **rozdělovací rovnováha**. Podmínku fázové rovnováhy v této soustavě, kde pouze složka B může přecházet z jedné fáze do druhé, vyjadřuje rovnice

$$\mu_{B,I} = \mu_{B,II}.$$

Pro chemický potenciál rozpuštěné látky v roztoku platí

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B.$$

Po dosazení tohoto vztahu do podmínky fázové rovnováhy a úpravě dostaneme výraz

$$\frac{\mu_{B,I}^\circ - \mu_{B,II}^\circ}{RT} = \ln \frac{a_{B,II}}{a_{B,I}},$$

ve kterém $\mu_{B,I}^\circ$ a $\mu_{B,II}^\circ$ označují standardní chemické potenciály složky B v rozpouštědle I a II. Levá strana tohoto výrazu je tedy při dané teplotě konstantní, tzn. že i argument logaritmu na pravé straně musí být konstantní. Poměr aktivit rozpuštěné látky v daných rozpouštědlech se nazývá Nernstův rozdělovací koeficient k_r a vztah

$$\frac{a_{B,II}}{a_{B,I}} = k_r$$

Nernstův rozdělovací zákon.

Ve zředěných roztocích lze rozdělovací zákon vyjádřit pomocí koncentrací

$$\frac{c_{B,II}}{c_{B,I}} = k_r.$$

Tento zákon tedy říká, že nezávisle na celkovém množství látky B v soustavě se tato látka rozděluje mezi daná rozpouštědla stále ve stejném poměru.

Přidáme-li do soustavy dvou nemísitelných rozpouštědel takové množství látky B, že část jí zůstane nerozpouštěná, budeme mít soustavu o třech fázích. Taková soustava má podle Gibbsova zákona fázi dva stupně volnosti. Při zvoleném tlaku a teplotě to znamená, že složení obou kapalných fází je dáno a to rozpustností látky B v těchto fázích (oba roztoky jsou nasycené). Nernstův rozdělovací koeficient se

tedy přibližně (za předpokladu ideálního chování přesně) rovná poměru rozpustností látky B v daných rozpouštědlech.

Rozdělovací rovnováhy mají velký praktický význam. Je na nich založena extrakce nebo-li vytřepávání, tedy částečné převedení rozpuštěné látky z jednoho rozpouštědla do jiného. Na kontinuálním uspořádání extrakce je založena rozdělovací chromatografie.

2.4. Rovnováhy v mezifázi

Mezifázím se rozumí tenká vrstva (tloušťka řádově odpovídá molekulárním dimenzím) na rozhraní dvou fází, která se svým složením liší od složení stýkajících se fází. Je-li styčná plocha fází malá, lze jevy v mezifázi zanedbat. Uvedeme-li však plyn či roztok do styku s pevnou fází o velkém specifickém povrchu (povrch látky vztažený na jednotku její hmotnosti) pak můžeme pozorovat, že tlak plynu resp. koncentrace rozpuštěné látky v roztoku se sníží. Je to způsobeno **adsorpcí** plynu resp. rozpuštěné látky - adsorbátu na povrch tuhé fáze – adsorbentu.

Síly, které poutají adsorbent k adsorbátu

- van der Waalovy → fyzikální sorpce = fyzisorpce
- chemická vazba → chemická sorpce = chemisorpce.

Fyzisorpce	Chemisorpce
několik vrstev adsorbovaných molekul	monomolekulární vrstva
adsorpční teplo řádově v jednotkách až desítkách kJ mol^{-1}	adsorpční teplo řádově ve stovkách kJ mol^{-1} (odpovídá reakčnímu teplu chemických reakcí)
reverzibilní	ireverzibilní
př. adsorpce dusíku na aktivní uhlí	př. adsorpce vodíku na povrch kovů – vytváří se sloučeniny typu hydridů

Mezi naadsorbovanou vrstvou a plynnou resp. kapalnou fází se ustaví tzv. **adsorpční rovnováha**. Rovnovážné množství naadsorbované látky je při konstantní teplotě úměrné tlaku plynu

resp. koncentraci rozpuštěné látky v roztoku. Tato závislost se označuje jako adsorpční izoterma. Adsorpční izotermy lze získat experimentálně (empirická izoterma) či teoretickým odvozením.

Příkladem empirické izotermy je **Freudlichova izoterma**

$$a = kp^{1/m},$$

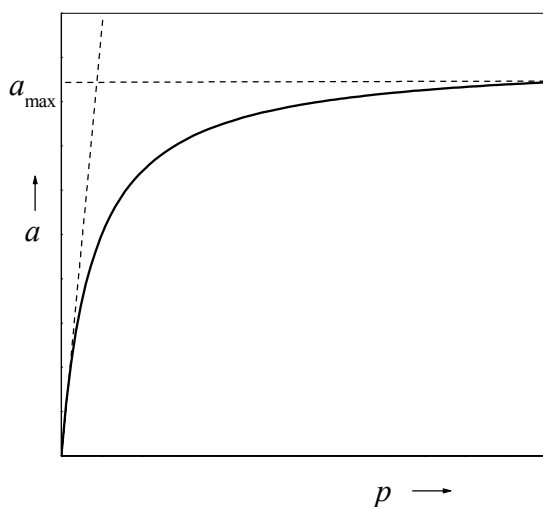
ve které a je naadsorbované množství, vyjádřené hmotností či látkovým množstvím plynu vztaženém na 1 g adsorbentu, p je rovnovážný tlak plynu a k a m jsou empirické konstanty. Tato izoterma dobře vystihuje např. adsorpci dusíku na aktivní uhlí při nízkých tlacích.

První teoretický výklad adsorpce provedl Langmuir. Za předpokladu adsorpce pouze jedné vrstvy odvodil na základě kinetických představ vztah

$$a = \frac{a_{\max}bp}{1 + bp} \quad - \text{Langmuirova izoterma.}$$

Veličiny a a p mají stejný význam jako ve Freudlichově izotermě, a_{\max} označuje maximální množství plynu, které se může naadsorbovat na 1 g adsorbentu a b je konstanta. Konstanty b a a_{\max} je ovšem nutné stanovit experimentálně. Langmuirova izoterma je tedy vztahem semiempirickým.

Grafické znázornění Langmuirovy izotermy



Při nízkých tlacích lze součin bp ve jmenovateli Langmuirovy izotermy zanedbat proti jedničce, takže tato rovnice přejde na tvar

$$a = a_{\max}bp,$$

vyjadřující přímou úměru mezi naadsorbovaným množstvím a tlakem plynu. Při vysokých tlacích lze naopak zanedbat jedničku proti součinu bp , takže rovnice

přejde na tvar $a = a_{\max}$. Při vysokých tlacích tedy adsorbované množství limituje ke konstantě a_{\max} .

Adsorpce je jedním ze separačních principů využívaných v chromatografii.

2.5. Chemické rovnováhy

Budeme se zabývat systémy (homogenními i heterogenními), jejichž složky mezi sebou chemicky reagují. O každé chemické reakci musíme obecně předpokládat, že proběhne pouze do rovnováhy, tedy do stavu, kdy složení reakční směsi se již dále nemění, přičemž tato směs obsahuje nejen produkty reakce, ale též určité množství nezreagovaných výchozích látek.

Stupeň konverze (přeměny) α

Obecná definice stupně konverze pro i -tou složku reakce

$$\alpha_i = \frac{n_{o,i} - n_i}{n_{o,i}}$$

$n_{o,i}$ značí počáteční látkové množství i -té složky, n_i je látkové množství i -té složky v daném okamžiku reakce.

Rovnovážný stupeň konverze

$$\alpha_i = \frac{n_{o,i} - n_{rov,i}}{n_{o,i}}$$

$n_{rov,i}$ představuje látkové množství i -té složky v rovnovážné reakční směsi.

Stupeň konverze není definován pro složky s nulovým počátečním množstvím. Obecně nabývá pro různé složky reakce různých hodnot. Pro složky, které reakcí ubývají, leží hodnota stupně konverze v intervalu $\langle 0, 1 \rangle$

$$\alpha = 0 \Leftrightarrow n_{i,rov} = n_{o,i} \Rightarrow \text{reakce neproběhla}$$

$$\alpha = 1 \Leftrightarrow n_{i,rov} = 0 \Rightarrow \text{veškeré počáteční množství } i \text{ - té složky zreagovalo}$$

Rozsah reakce ξ

Obecná definice – v diferenciálním tvaru

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Rozsah reakce ξ v daném okamžiku

$$\xi = \frac{n_i - n_{o,i}}{\nu_i}$$

Rovnovážný rozsah reakce

$$\xi = \frac{n_{rov,i} - n_{o,i}}{\nu_i} \quad [\xi] = \text{mol.}$$

Rozsah reakce má stejnou hodnotu, ať ho vyjádříme pomocí kterékoliv složky reakce.

Vztah mezi rozsahem reakce a stupněm konverze:

$$\alpha_i = \frac{-\Delta n_i}{n_{o,i}} \quad \xi = \frac{\Delta n_i}{\nu_i}$$
$$\Downarrow$$
$$-\alpha_i n_{o,i} = \nu_i \xi$$

Podmínka chemické rovnováhy

Pro soustavu, ve které probíhá chemická reakce zapsaná obecnou stechiometrickou rovnicí

$$\sum_i \nu_i L_i = 0,$$

platí

$$dG_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i,$$

kde dn_i představuje infinitesimální změnu látkového množství i -té složky reakce způsobenou probíhající chemickou reakcí.

$$dG_{T,p} = \sum_i \mu_i \nu_i d\xi$$

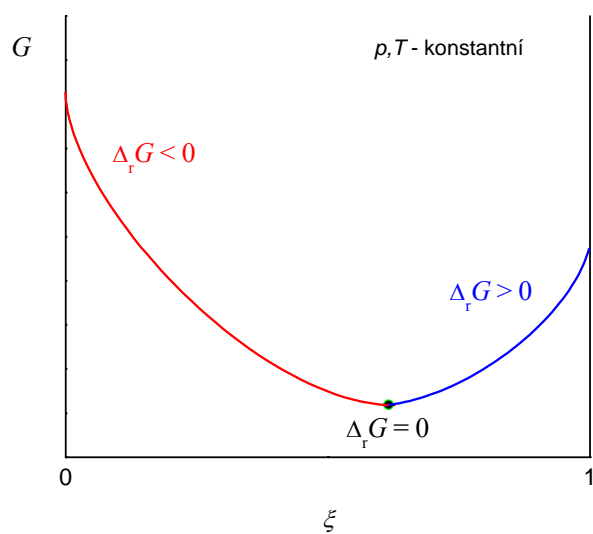
$$\underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}}_{\Delta_r G} = \sum_i \nu_i \mu_i.$$

Výraz na levé straně se označuje jako reakční Gibbsova energie $\Delta_r G$

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p}$$

POZOR - výjimka v symbolice: Δ zde neznačí konečnou změnu Gibbsovy energie!

Schématické znázornění závislosti G na ξ pro jednoduchou reakci $A = B$, pro niž $\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$



Červená část křivky (sestupná)

Gibbsova energie klesá \Rightarrow

- $\Delta_r G < 0$ tedy $\mu_A > \mu_B$
- spontánně probíhá reakce $A \rightarrow B$
($n_{A,0} = 1$ mol)

Modrá část křivky (vzestupná)

Gibbsova energie roste \Rightarrow

- $\Delta_r G > 0$ tedy $\mu_A < \mu_B$
- spontánně probíhá reakce v opačném směru $B \rightarrow A$ ($n_{B,0} = 1$ mol)

Minimum Gibbsovy energie \Rightarrow

- $\Delta_r G = 0$ tedy $\mu_A = \mu_B$
- v soustavě probíhají pouze reverzibilní děje, reakce dospěla do rovnováhy $A \rightleftharpoons B$.

Podmínka chemické rovnováhy pro obecnou reakci

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$