

FÁZOVÉ ROVNOVÁHY



Gibbsov fázový zákon



Fáza - homogénna časť sústavy, oddelená od ostatných fáz rozhraním, v ktorom sa vlastnosti menia skokom

Počet zložiek - minimálny počet čistých látok, z ktorých je možné danú sústavu zložiť

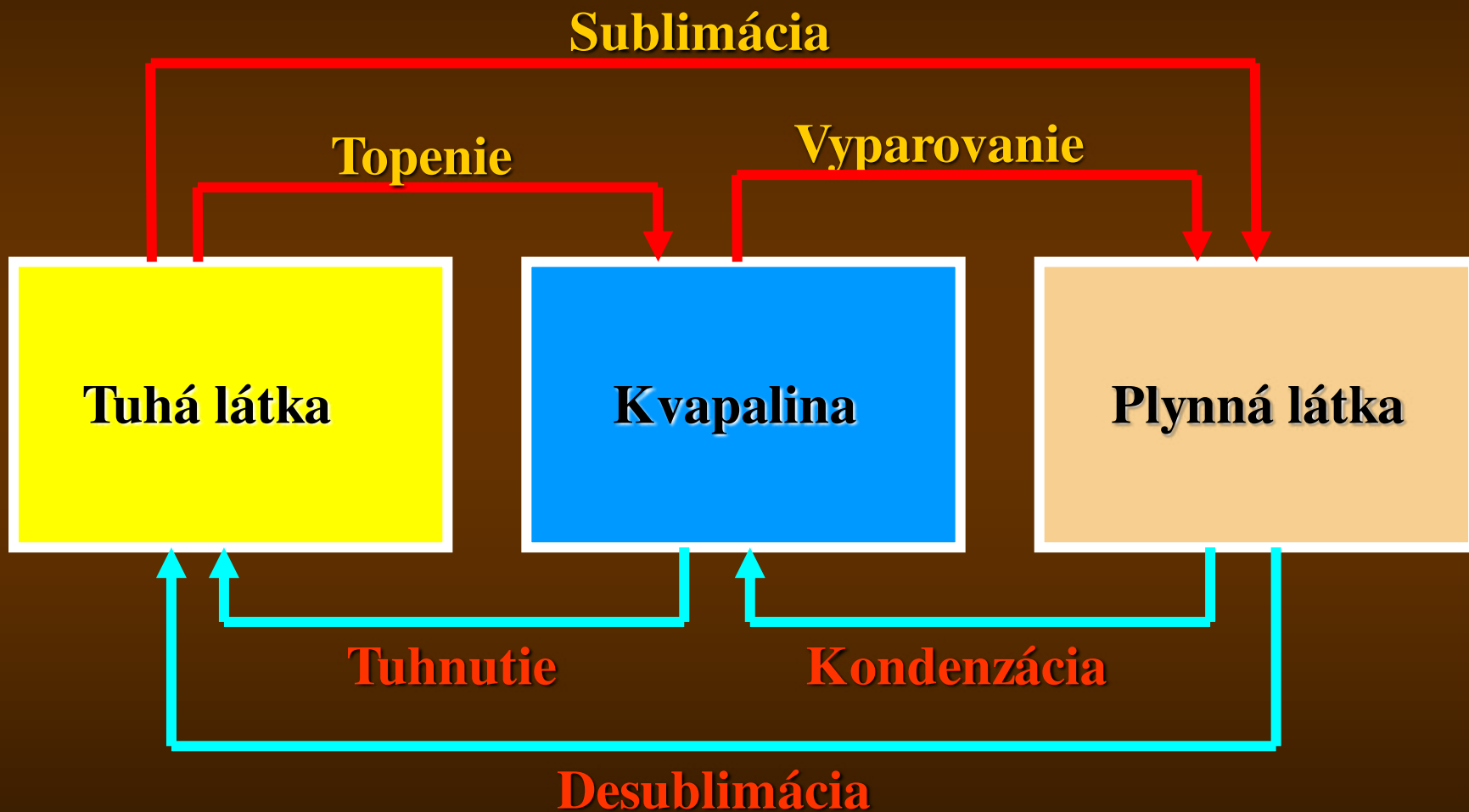
- ak látky medzi sebou chemicky nereagujú - počet zložiek sa rovná počtu čistých látok
- ak látky medzi sebou chemicky reagujú - treba od počtu čistých látok odpočítať počet rovníc, ktorými tieto látky navzájom súvisia

Počet stupňov voľnosti - počet nezávisle premenných veličín určujúcich termodynamický stav sústavy

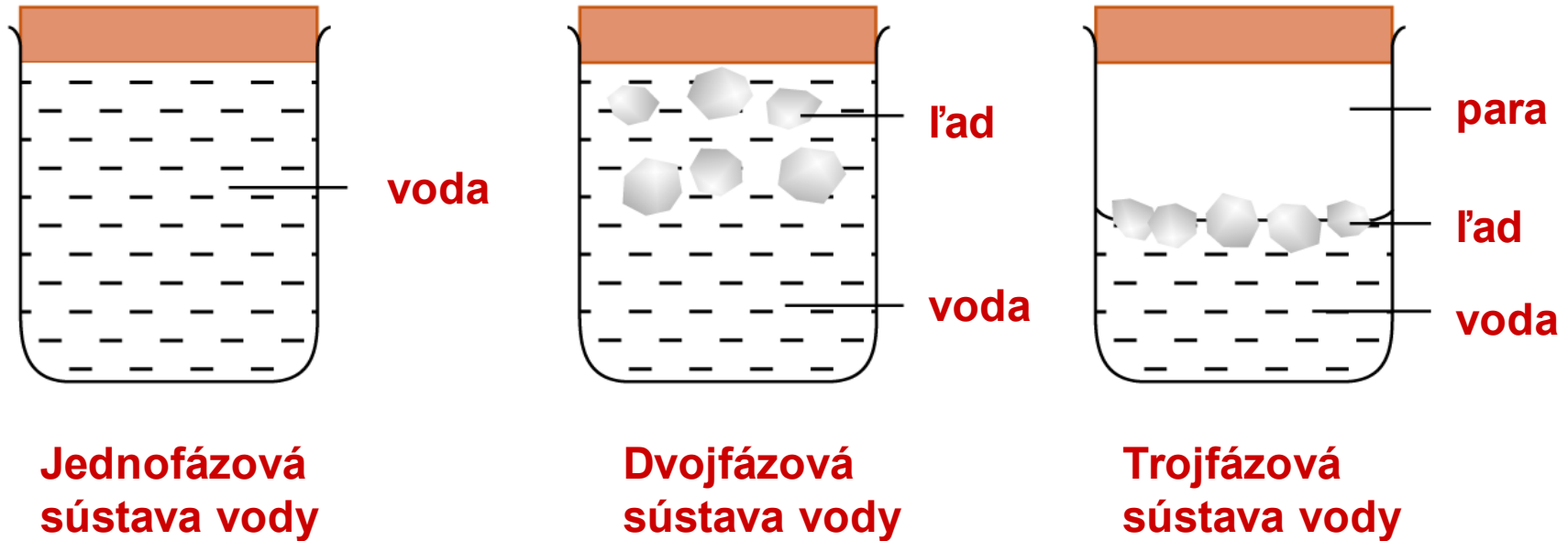
Gibbsov fázový zákon

$$v = k - f + 2$$

Fyzikálne premeny čistých látok - fázové premeny bez zmeny chemického zloženia



FÁZOVÉ ROVNOVÁHY - ZÁKLADNÉ POJMY



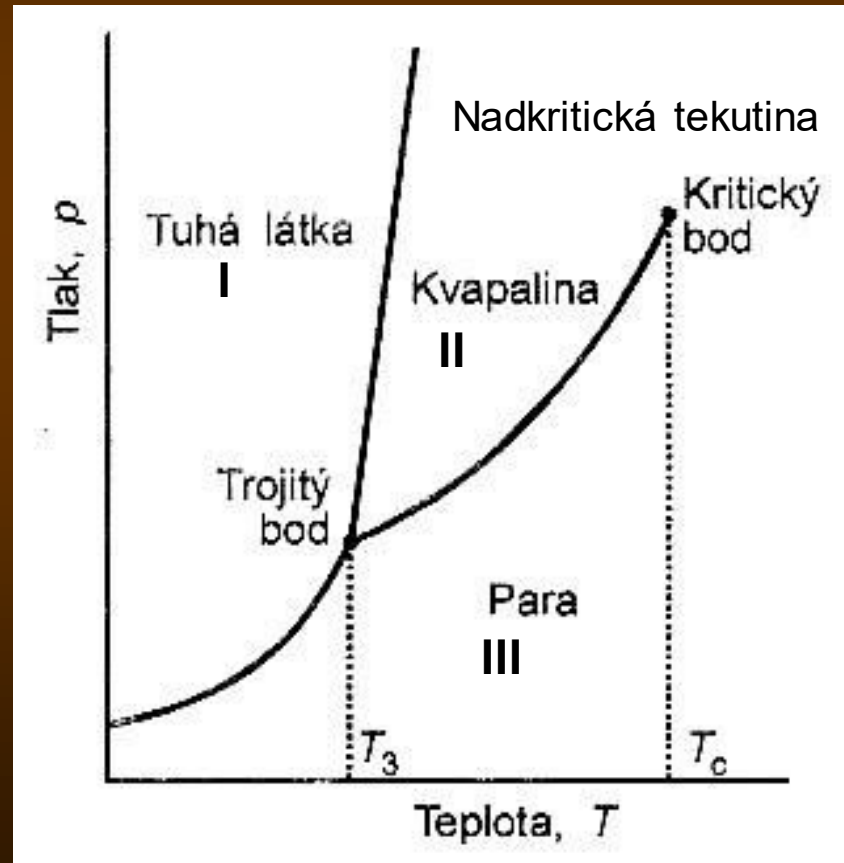
Fázová premena - samovoľná premena jednej fázy na inú fázu, pri danom tlaku a pri určitej charakteristickej teplote

Teplota premeny, T_{prem} - teplota, pri ktorej sú dve fázy pri danom tlaku v rovnováhe a teda ich chemické potenciály sú rovnaké

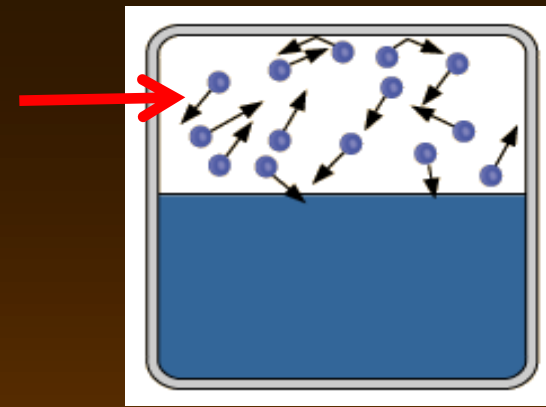
Metastabilné fázy - termodynamicky nestabilné fázy, ktoré pretrvávajú v dôsledku kinetických zábran (diamant → grafit)

Fázový diagram látky - predstavuje oblasti tlakov a teplôt, pri ktorých sú rôzne fázy danej látky termodynamický stabilné

Koexistenčné krivky - čiary oddelujúce jednotlivé oblasti, znázorňujú hodnoty p a T , pri ktorých existujú v rovnováhe vedľa seba dve fázy

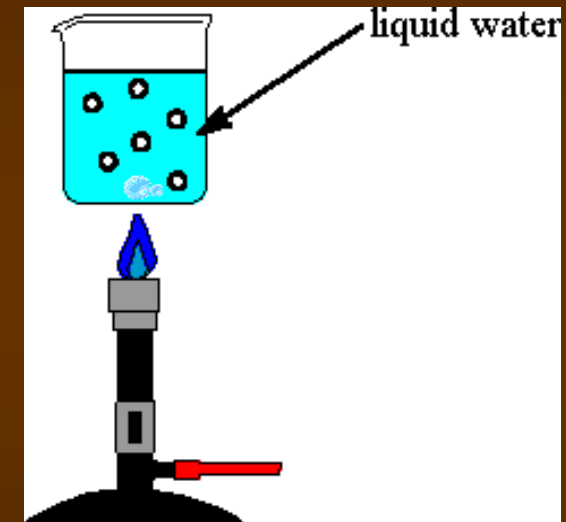


Uvažujme o kvapalnej vzorke čistej látky v uzavretej nádobe \Rightarrow tlak, ktorý má para v rovnováhe s kvapalinou sa nazýva **tlak pary danej látky (tlak nasýtenej pary)**

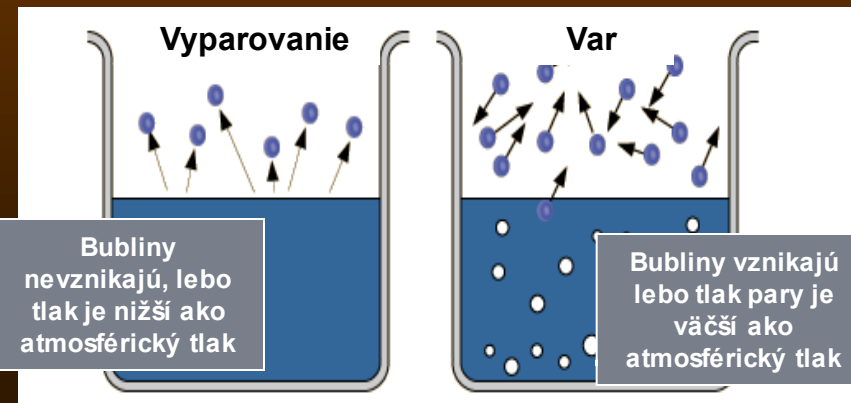


Ak sa kvapalina zohrieva v **otvorenej** nádobe, bude sa na povrchu **vyparovať**

Var kvapaliny - ak teplota dosiahne takú hodnotu, že sa tlak pary vyrovná vonkajšiemu tlaku, para môže voľne expandovať do okolia a vyparovanie začne búrlivo prebiehať v celom objeme



Teplota varu - teplota, pri ktorej sa tlak pary rovná vonkajšiemu tlaku

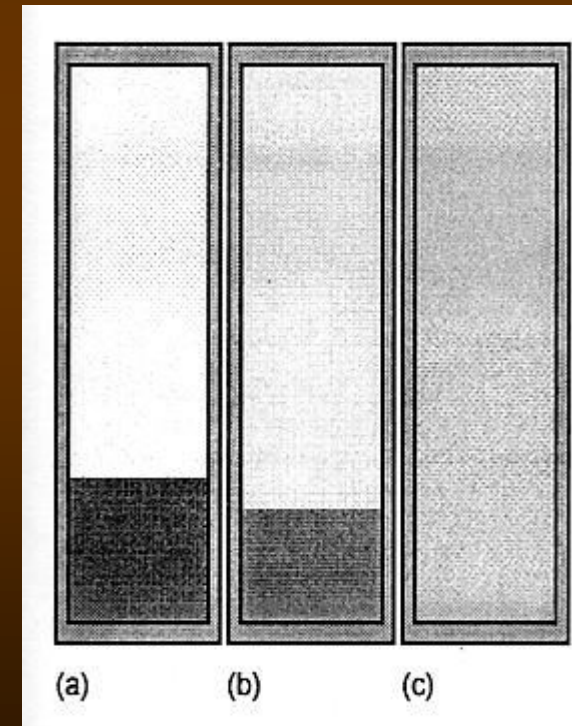


Pri zohrievaní kvapaliny v uzavretej nádobe:

- so zvyšovaním teploty nepretržite narastá tlak pary \Rightarrow *nedochádza k varu*
- pri určitej teplote nastane stav, kedy sa hustota pary vyrovná hustote zvyšnej kvapaliny \Rightarrow mizne rozhranie medzi dvoma fázami - *kritická teplota látky T_k*
- tlak pary pri kritickej teplote sa nazýva *kritický tlak p_k*

Nadkritická tekutina - jediná jednotná fáza nad kritickou teplotou, ktorá vyplňa celý objem nádoby

$\text{H}_2\text{O} \dots\dots T_K = 374\text{ }^\circ\text{C}; p_K = 218\text{ atm}$



- a) Kvapalina v rovnováhe so svojou parou
- b) Pri zohrievaní kvapaliny v uzavretej nádobe, hustota jej pary narastá a hustota kvapaliny klesá
- c) Pri kritickej teplote sa obidve hustoty vyrovnávajú a medzifázové rozhranie mizne

Teplota topenia - teplota, pri ktorej sú za daného tlaku vedľa seba v rovnováhe kvapalná a tuhá fáza

Teplota topenia = teplota tuhnutia



Trojité bod - tri fázy vedľa seba v rovnováhe
- je daný jediným definovaným tlakom a jedinou teplotou,
charakteristickými pre danú látku

$\text{H}_2\text{O} \dots\dots T_3 = 273,16 \text{ K}; p_3 = 611 \text{ Pa}$

ROZDELENIE SÚSTAV

Podľa počtu stupňov voľnosti :

- $\nu = 2$, *bivariantná sústava*
- $\nu = 1$, *univariantná alebo monovariantná sústava*
- $\nu = 0$, *nonvariantná alebo invariantná sústava*

Podľa počtu zložiek :

- jednozložkové - $k = 1$
- dvojzložkové - $k = 2$
- viaczložkové

JEDNOZLOŽKOVÁ SÚSTAVA

Fázový diagram sústavy s jednou zložkou

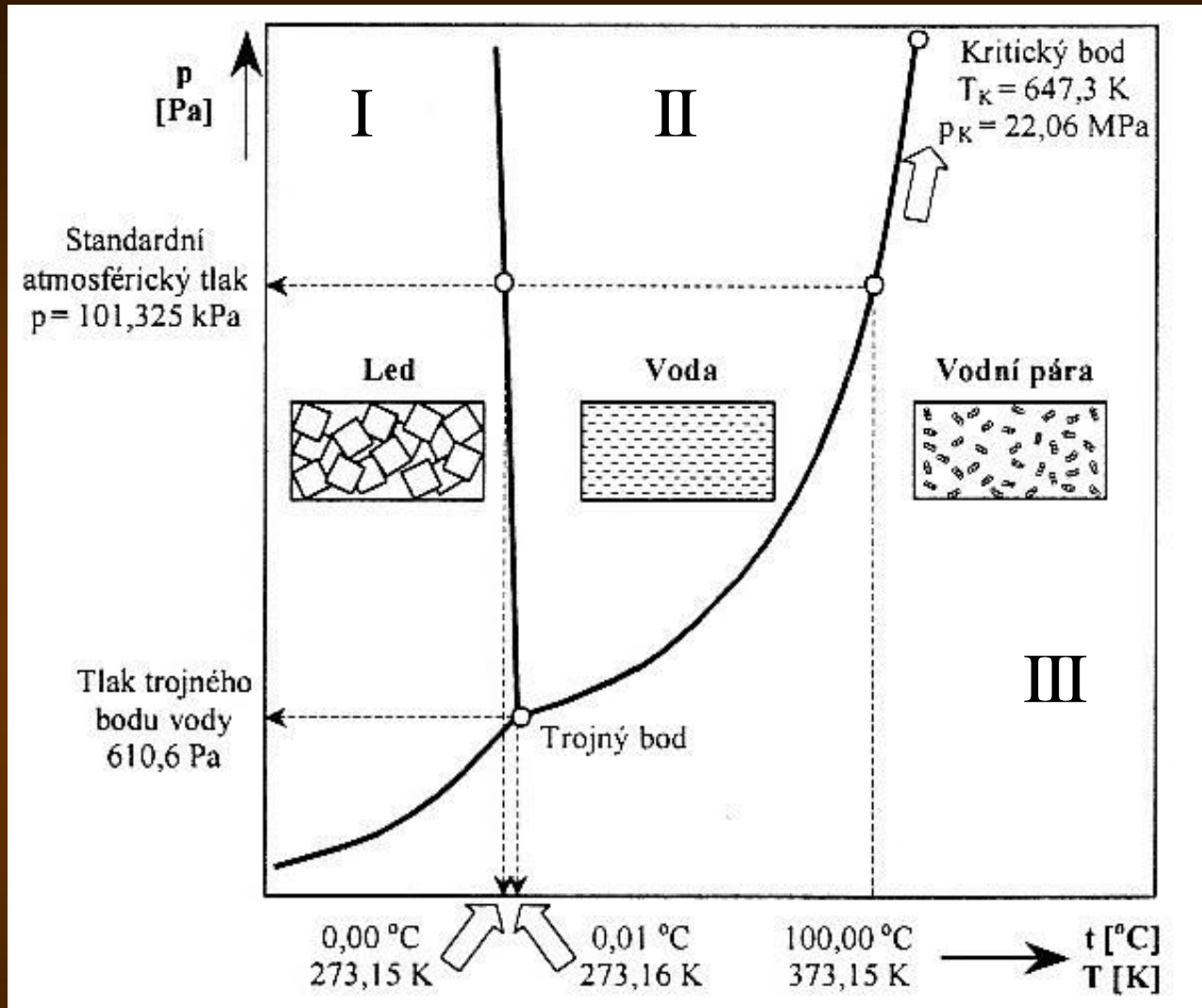
Pre sústavy s jednou zložkou je $k = 1 \Rightarrow v = 3 - f$

- počet fáz v rovnováhe nemôže byť väčší ako 3

Môžu nastať tri prípady:

- jedna fáza $\Rightarrow v = 2$, *bivariantná sústava*
- dve fázy v rovnováhe $\Rightarrow v = 1$, *monovariantná sústava*
- tri fázy v rovnováhe $\Rightarrow v = 0$, *nonvariantná sústava \Rightarrow trojitý bod*

Fázový diagram vody



Medzi I a II - krivka topenia (tuhnutia)

- krivka závislosti teploty topenia od vonkajšieho tlaku
- pri teplote a tlaku, ktorý jej odpovedá, je vedľa seba v rovnováhe kvapalná a tuhá fáza

Medzi II a III - krivka vyparovania (kondenzácie)

- krivka závislosti teploty varu od vonkajšieho tlaku
- pri teplote a tlaku, ktorý jej odpovedá, je vedľa seba v rovnováhe kvapalná a plynná fáza

Medzi I a III - sublimačná (desublimačná) krivka

- krivka závislosti teploty sublimácie od vonkajšieho tlaku
- pri teplote a tlaku, ktorý jej odpovedá, je vedľa seba v rovnováhe tuhá a plynná fáza

Clausiusova a Clapeyronova rovnica

Majme *rovnovážnu uzavretú jednozložkovú dvojfázovú* sústavu \Rightarrow rovnováhu medzi dvoma fázami môžeme odvodiť zo základnej podmienky medzifázovej rovnováhy

$$\mu^I = \mu^{II} [p, T]$$

Ak **zmeníme teplotu o dT** \Rightarrow tlak sa zmení o dp a chemické potenciály oboch fáz o $d\mu^I$ a $d\mu^{II}$ \Rightarrow pre novú rovnováhu platí

$$\mu^I + d\mu^I = \mu^{II} + d\mu^{II} = 0 \quad [p, T]$$

Z porovnania posledných dvoch vzťahov vyplýva $d\mu^I = d\mu^{II}$

$$dG_m^I = dG_m^{II}$$

$$-S^I dT + V^I dp = -S^{II} dT + V^{II} dp \quad \Rightarrow$$

po úprave

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S^{II} - S^I}{V^{II} - V^I} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Keďže pre vratný dej pri konštantnej teplote a tlaku platí

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad [T, p, rev.]$$

⇒ po dosadení

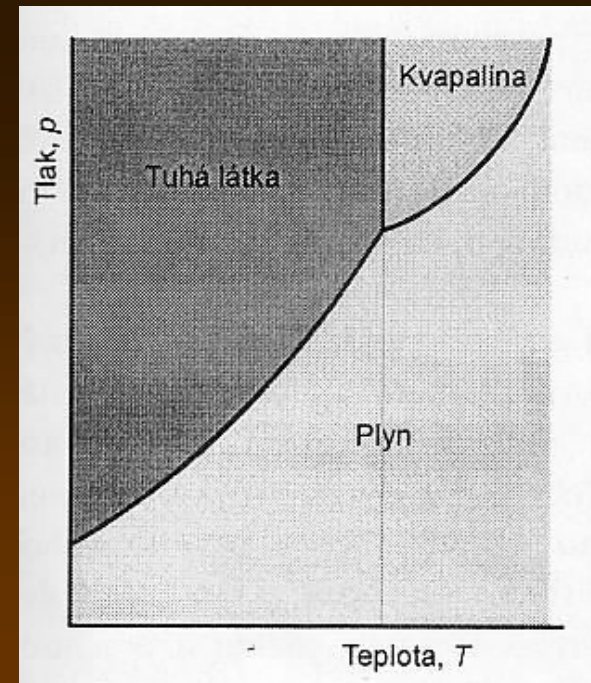
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

*Clapeyronova
rovnica*



- ΔH je mólová tepelná kapacita príslušnej fázovej premeny

Clapeyronova rovnica - vyjadruje závislosť rovnovážneho tlaku od teploty v jednozložkovej dvojfázovej sústave



Rovnováha kvapalina – para, resp. tuhá látka – para

- mólový objem kvapaliny $V_m^I \ll$ mólový objem pary V_m^{II}
 $\Rightarrow V_m^I$ môžeme oproti V_m^{II} zanedbat'

- pri nízkych tlakoch sa plynná fáza

riadi stavovou rovnicou ideálneho plynu $V_m^{II} - V_m^I \cong V_m^{II} = \frac{RT}{p}$

po dosadení

$$\frac{dp}{p dT} = \frac{\Delta H_{m,výp}}{RT^2} \text{ resp.}$$



$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{m,výp}}{RT^2}$$

**Clausiusova -
Clapeyronova
rovnica**

$$\log \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta H_{m,výp}}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta H_{m,výp} (T_2 - T_1)}{2,303 R T_1 T_2}$$

- p je tlak nasýtených pár príslušnej kvapaliny

- $\Delta H_{m,výp}$ je mólové výparné (sublimačné) teplo

Fázová rovnováha tuhá látka – kvapalina

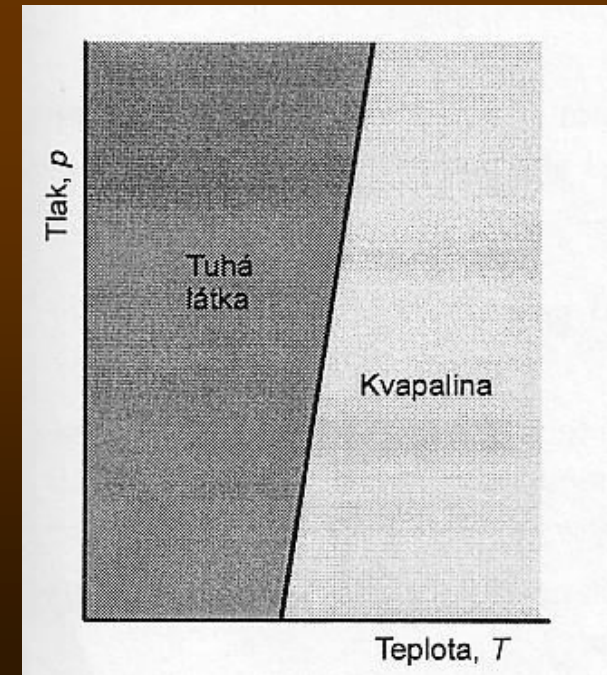
- pri rovnováhe medzi tuhhou a kvapalnou fázou je závislosť rovnovážneho tlaku jednozložkovej sústavy od teploty vyjadrená pomocou Clapeyronovej rovnice

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{top}}{(V(l) - V(s)) T}$$

ΔH_{top} - je tepelný efekt (teplo) topenia látky

$V(l)$ - je objem kvapaliny a $V(s)$ je objem tuhej fázy

- topenie je vždy endotermický dej ($\Delta H > 0$)
- pri väčšine látok sa objem pri topení zväčšuje ($V(l) > V(s)$) \Rightarrow teplota topenia s rastúcim tlakom stúpa
- výnimky - voda a bizmut



Fázová rovnováha tuhá látka – tuhá látka

- závislosť teploty premeny od vonkajšieho tlaku, platí Clapeyronova rovnica v tvare

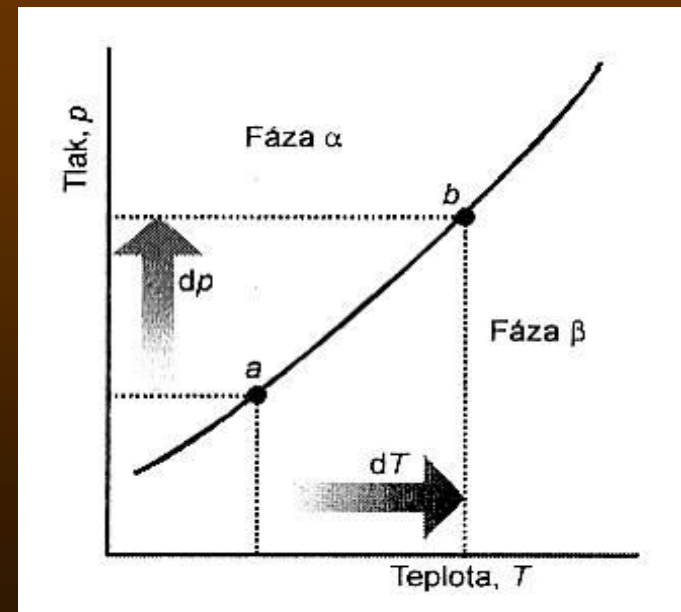
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{prem}}}{(V(\alpha) - V(\beta))T}$$

ΔH_{prem} - je tepelný efekt (teplo) premeny látky

$V(\alpha)$ a $V(\beta)$ - sú objemy oboch

kryštálových modifikácii

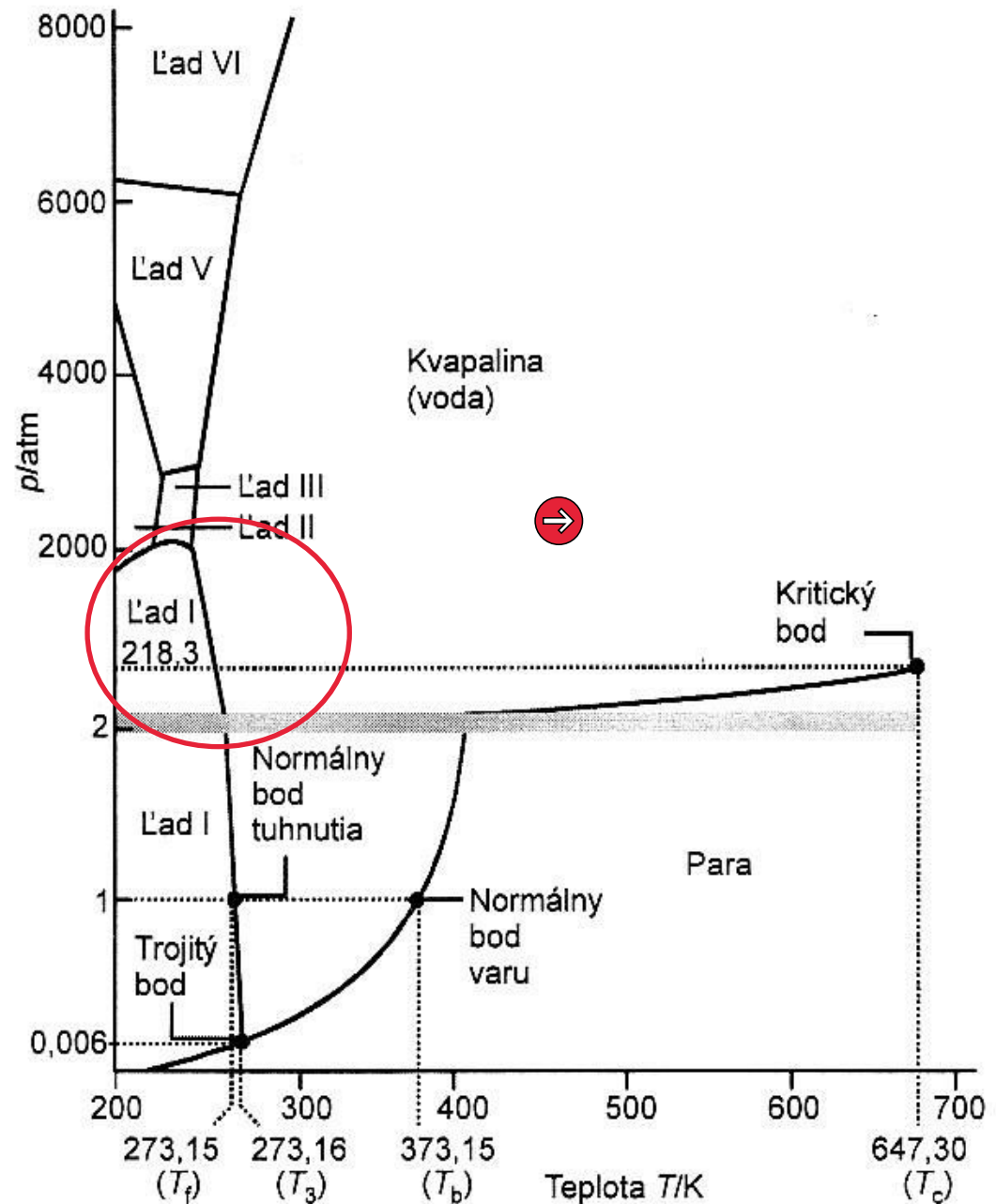
- objemové zmeny sú tu nepatrné
 \Rightarrow teplota premeny sa s vonkajším tlakom mení len veľmi nepatrne



Fázový diagram vody

Záporný sklon krivky topenia \Rightarrow zvyšovanie tlaku pri konštantnej teplote spôsobí topenie

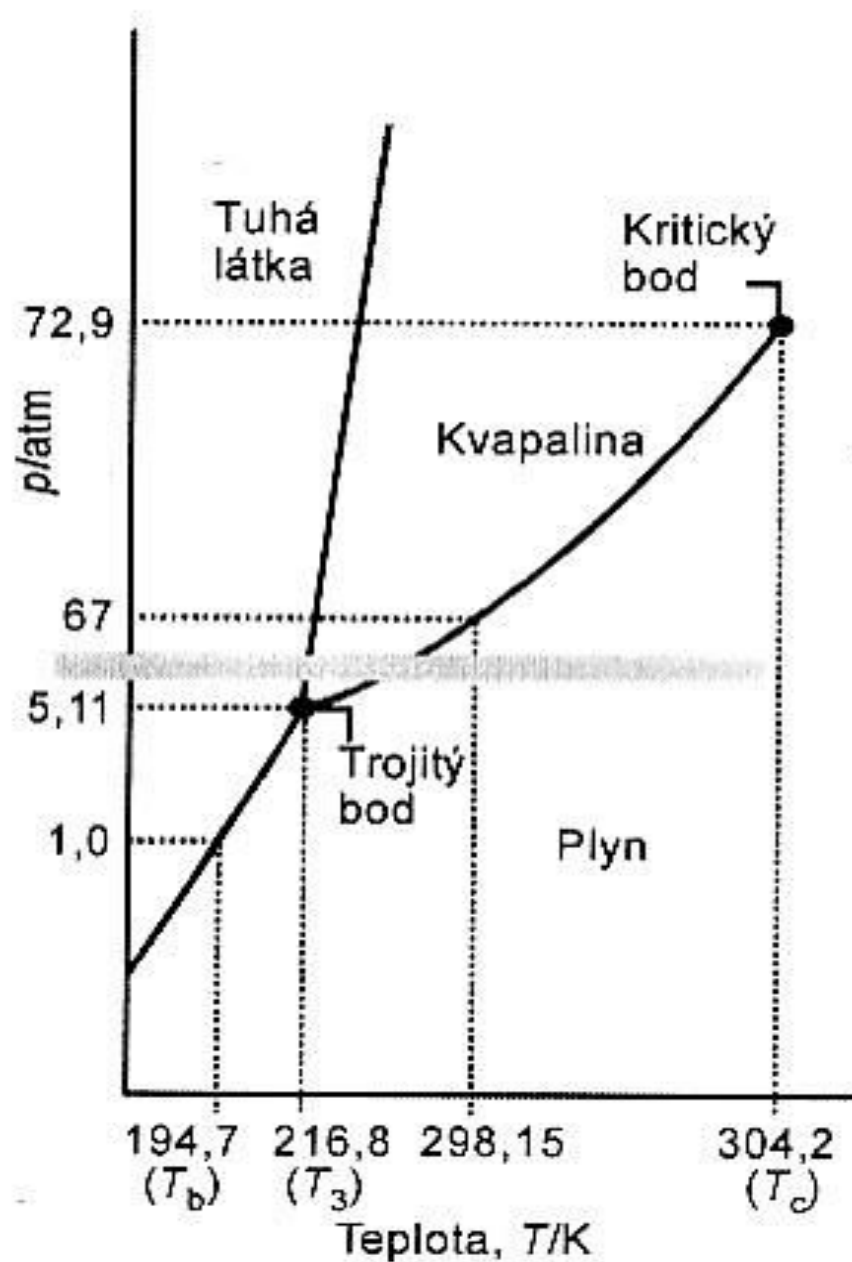
- pri topení ľadu sa znižuje jeho objem



Fázový diagram CO_2

Trojitý bod leží nad tlakom 1 atm \Rightarrow pri normálnom tlaku nemôže kvapalný oxid uhličitý existovať pri žiadnej teplote

\Rightarrow tuhý oxid uhličitý ponechaný voľne na vzduchu sublimuje - „suchý ľad“



Fázový diagram hélia

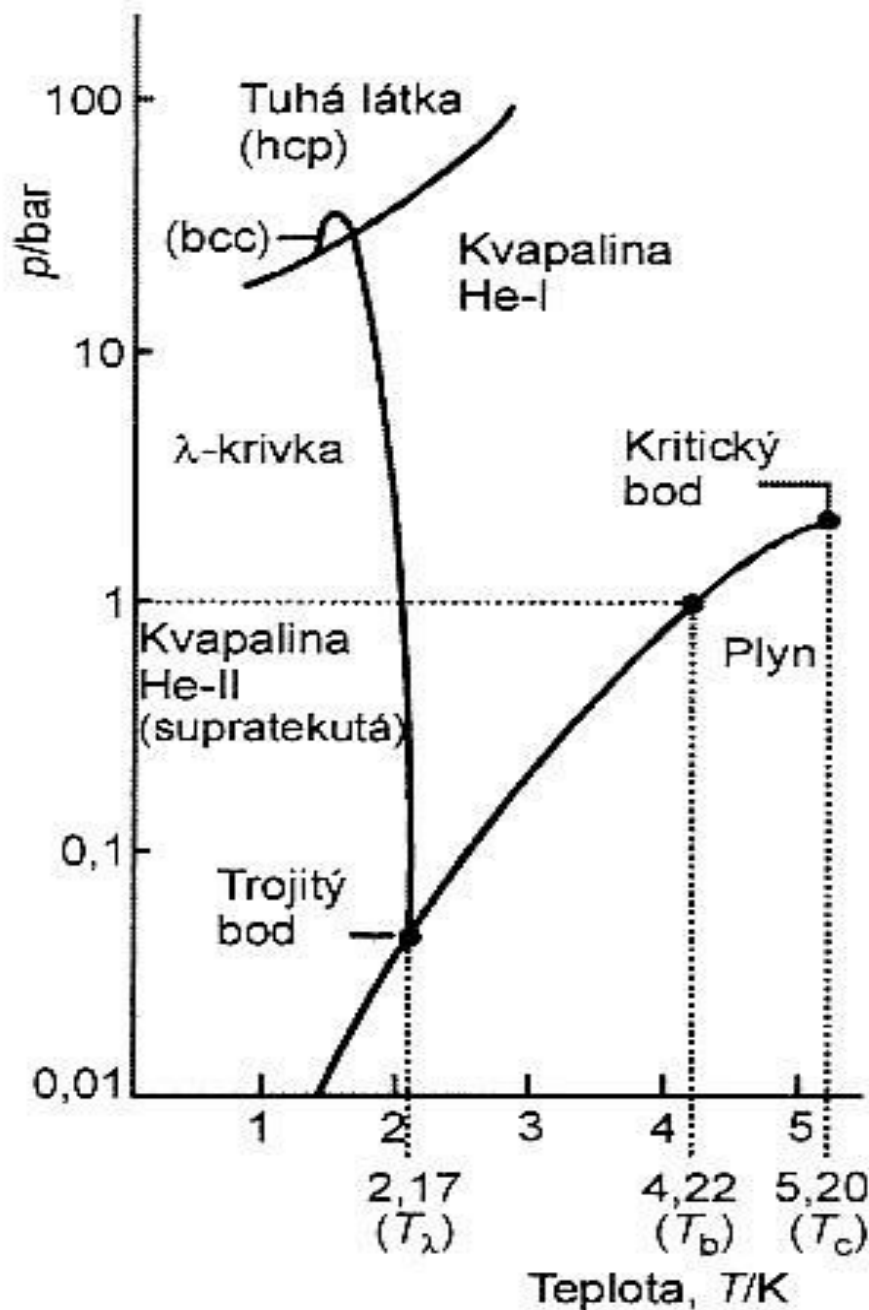
Pri veľmi nízkych teplotách sa tuhá a plynná fáza nikdy nenachádzajú v rovnováhe

- atómy He sú také ľahké, že vibrujú s veľkou amplitúdou aj pri veľmi nízkych teplotách

Na prípravu tuhého He je potrebné zvýšiť tlak nad 20 bar

Hélium-II je supratekutá fáza

- hcp označuje hexagonálnu a bcc priestorovo centrovanú kubickú mriežku



Fázové rovnováhy v dvojzložkovej sústave

Roztoky - homogénne zmesi dvoch alebo viacerých látok

- pomer množstiev jednotlivých zložiek môže byť v medziach, ktoré pripúšťá vzájomná rozpustnosť ľubovoľný

Rozpúšťanie - proces vzniku roztoku zo zložiek

- je samovoľným dejom \Rightarrow klesá Gibbsova energia a rastie entropia sústavy
- prebieha kým sa nedosiahne termodynamická rovnováha (minimálna hodnota G , maximálna hodnota S , rovnaké chemické potenciály každej zložky v oboch fázach v kontakte) \Rightarrow **stav nasýtenia**

Roztok - rozpúšťadlo a rozpustená látka

Roztoky - plynné, kvapalné, tuhé

- koloidné sústavy – rozmery rozptýlených častíc sú rádovo 1-500 nm – koloidná chémia

Roztoky

Homogénna sústava (fáza) skladajúca sa najmenej z dvoch chemicky odlišných zložiek (látok).

delenie podľa skupenstva

plynné roztoky
- zmes plynov

$$p = \sum_i p_i$$

parciálny tlak
i-tej zložky

$$V = \sum_i V_i$$

parciálny objem
i-tej zložky

kvapalné roztoky

rozpúšťadlo
(v nadbytku)
zvyčajne
kvapalina

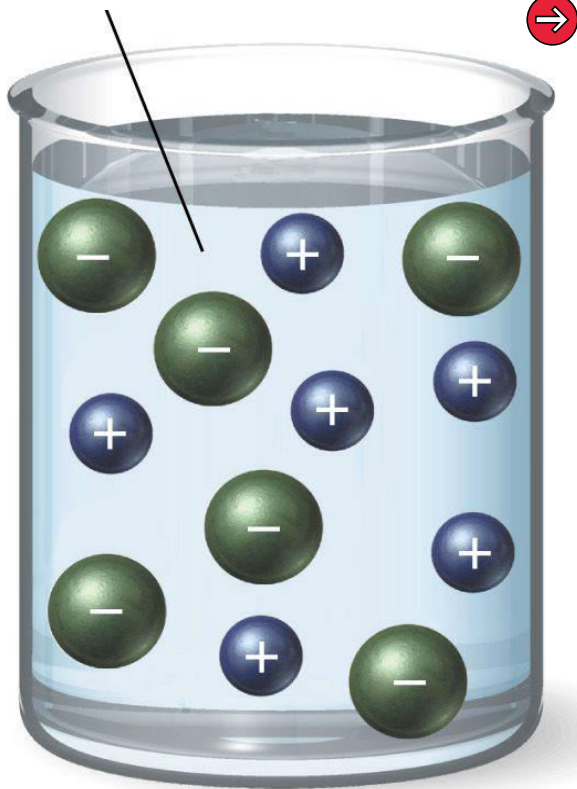
rozpustená látka
plyn, kvapalina,
tuhá látka

tuhé roztoky

sklá,
izomorfné
kryštály,
...

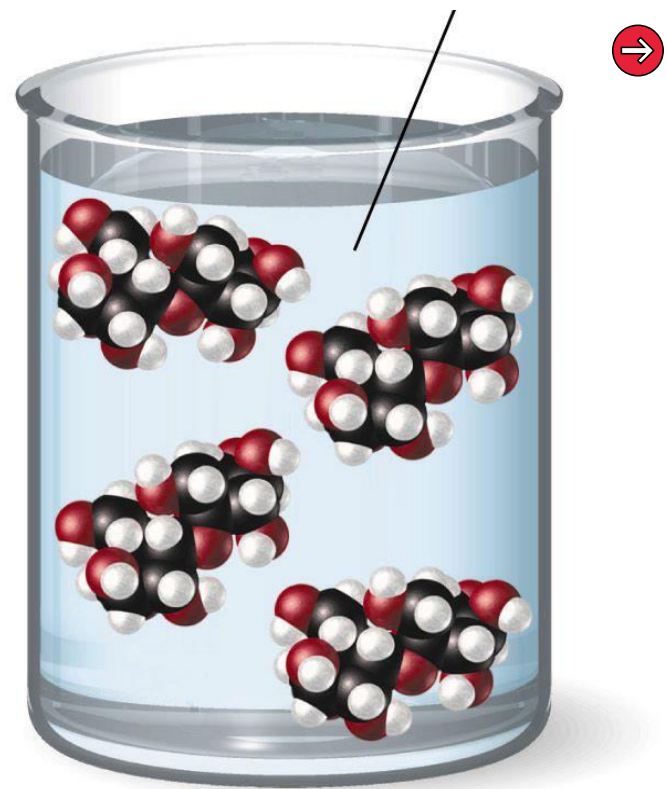
- iónové zlúčeniny pri rozpúšťaní disociujú
- kovalentné zlúčeniny si pri rozpúšťaní zachovávajú molekuly

Rozpustené ióny $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$



Roztok elektrolytu

Rozpustené molekuly cukru



Roztok neelektrolytu

Zloženie roztokov

Hmotnostný zlomok, w_i - vyjadruje pomer hmotnosti i -tej zložky m_i k celkovej hmotnosti roztoku m

$$w_i = \frac{m_i}{m}$$

Hmotnostný zlomok daný v percentách vyjadruje *hmotnostné percento* $w\%$

$$w\% = w_i \cdot 100 \%$$

Objemový zlomok, φ_i - vyjadruje pomer parciálneho objemu i -tej zložky V_i k celkovému objemu V

$$\varphi_i = \frac{V_i}{V}$$

Objemový zlomok daný v percentách vyjadruje *objemové percento* $\varphi\%$

$$\varphi\% = \varphi_i \cdot 100 \%$$

Mólový zlomok, x_i (y_i) - vyjadruje pomer látkového množstva zložky n_i k celkovému látkovému množstvu (počtu mólov všetkých zložiek) v roztoku $n = \sum n_i$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{n_i}{n}$$

Platí $\sum x_i = 1$

Mólový zlomok daný v percentách vyjadruje ***mólové percento*** $x\%$

$$x\% = x_i \cdot 100 \%$$

Molalita i -tej zložky m_i - je pomer jej látkového množstva n_i a hmotnosti rozpúšťadla m_0

$$\mathbf{m}_i = \frac{n_i}{m_0} = \frac{m_i}{M_i m_0}$$

m_i je hmotnosť i -tej zložky, M_i je mólová hmotnosť i -tej zložky

Molárna koncentrácia (molarita) i -tej zložky c_i - je daná pomerom jej látkového množstva n_i a celkového objemu roztoku V

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{M_i V}$$

m_i je hmotnosť i -tej zložky, M_i je mólová hmotnosť i -tej zložky

Hustota (hmotnostná koncentrácia) ρ_i - je hmotnosť i -tej zložky m_i delená objemom roztoku V

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}$$

Plynné roztoky

Ak zložky plynnej zmesi navzájom nereagujú a ako čisté plyny sa správajú ideálne \Rightarrow aj zmes sa správa ako ideálny plyn

Zmes plynov môžeme považovať za ideálny roztok, ak platí

- parciálny mólový objem zložky v ideálnom roztoku sa rovná mólovému objemu čistej zložky pri rovnakom tlaku (Amagatov zákon)

$$\Delta V_{zmes} = 0$$

- entalpia každej zložky ideálneho roztoku nezávisí od zloženia roztoku

$$\Delta H_{zmes} = 0$$

- pre entropiu zmiešania ideálneho plynného roztoku platí

$$\Delta S_{zmes} = -R \sum n_i \ln x_i$$

Z týchto troch podmienok vyplýva

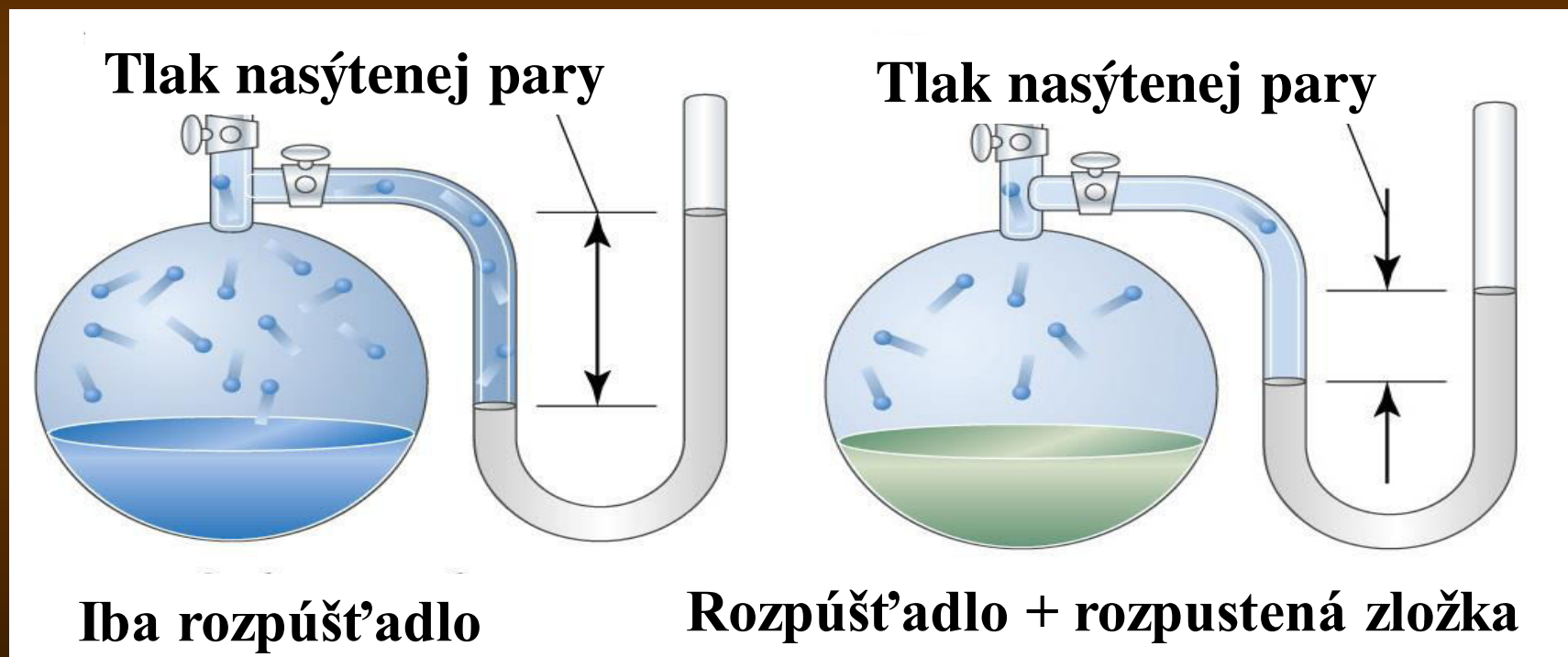
$$\Delta G_{m,i} = RT \ln x_i$$

$$\Delta G_{zmes} = RT \sum n_i \ln x_i$$

Kvapalné roztoky

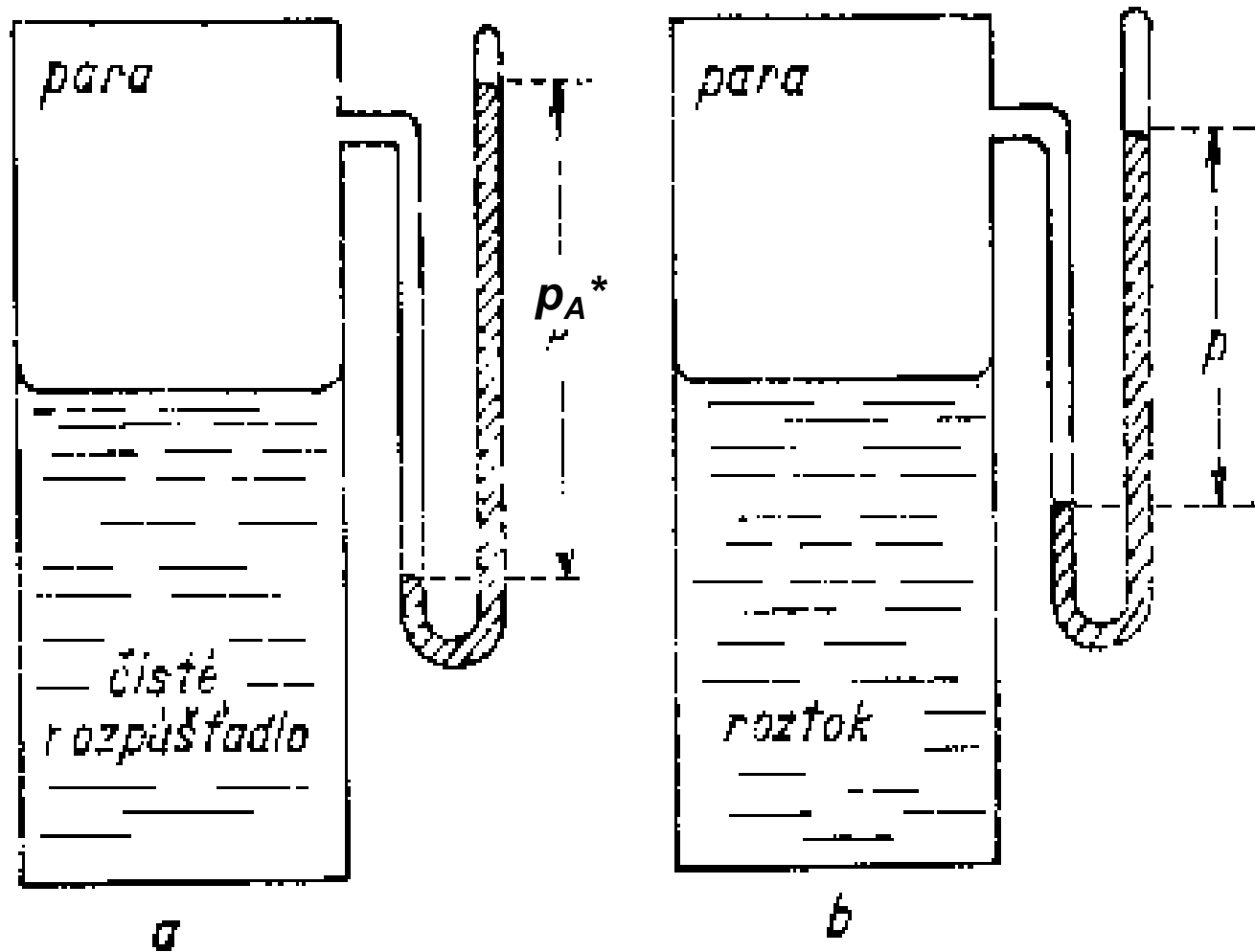
Raoultov zákon

Ak rozpustíme určité množstvo látky v kvapalnom rozpúšťadle, znižujeme tým koncentráciu rozpúšťadla \Rightarrow zmení sa tlak nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom (zníženie tlaku)



kvapalina, ktorá je v rovnováhe so
svojou nasýtenou parou

Schéma zníženia tlaku pary rozpúšťadla po rozpustení
neprchavej látky



Nasýtená para je charakterizovaná stavom **termodynamickej rovnováhy** \Rightarrow v určitom čase sa vyparí práve toľko molekúl zložky (napr. rozpúšťadla n'_A), koľko ich z parnej fázy skondenzuje späť do kvapaliny (n''_A)

- n'_A je úmerné koncentrácii zložky v kvapalnom roztoku x_A
- n''_A je úmerné parciálnemu tlaku zložky A v parách p_A

Platí teda
$$n'_A = k' x_A \quad n''_A = k'' p_A$$

V rovnováhe je

$$n'_A = n''_A \Rightarrow p_A = \frac{k'}{k''} x_A \quad \text{alebo} \quad p_A = k x_A$$

Kedže pri $x_A = 1$ (nad čistou zložkou A) je $p = p_A^*$ (tlak nasýtenej pary čistej zložky), platí podľa posledného vzťahu

$$p_A^* = k$$

$$p_A = p_A^* x_A$$

Raoultov zákon

Raoultov zákon - parciálny tlak nasýtenej pary zložky nad jej roztokom sa rovná tlaku nasýtenej pary nad čistou zložkou (rozpúšťadlom) násobenému jej mólovým zlomkom v roztoku

Podobne pre zložku B

$$p_B = p_B^* x_B$$

Celkový tlak pary nad roztokom

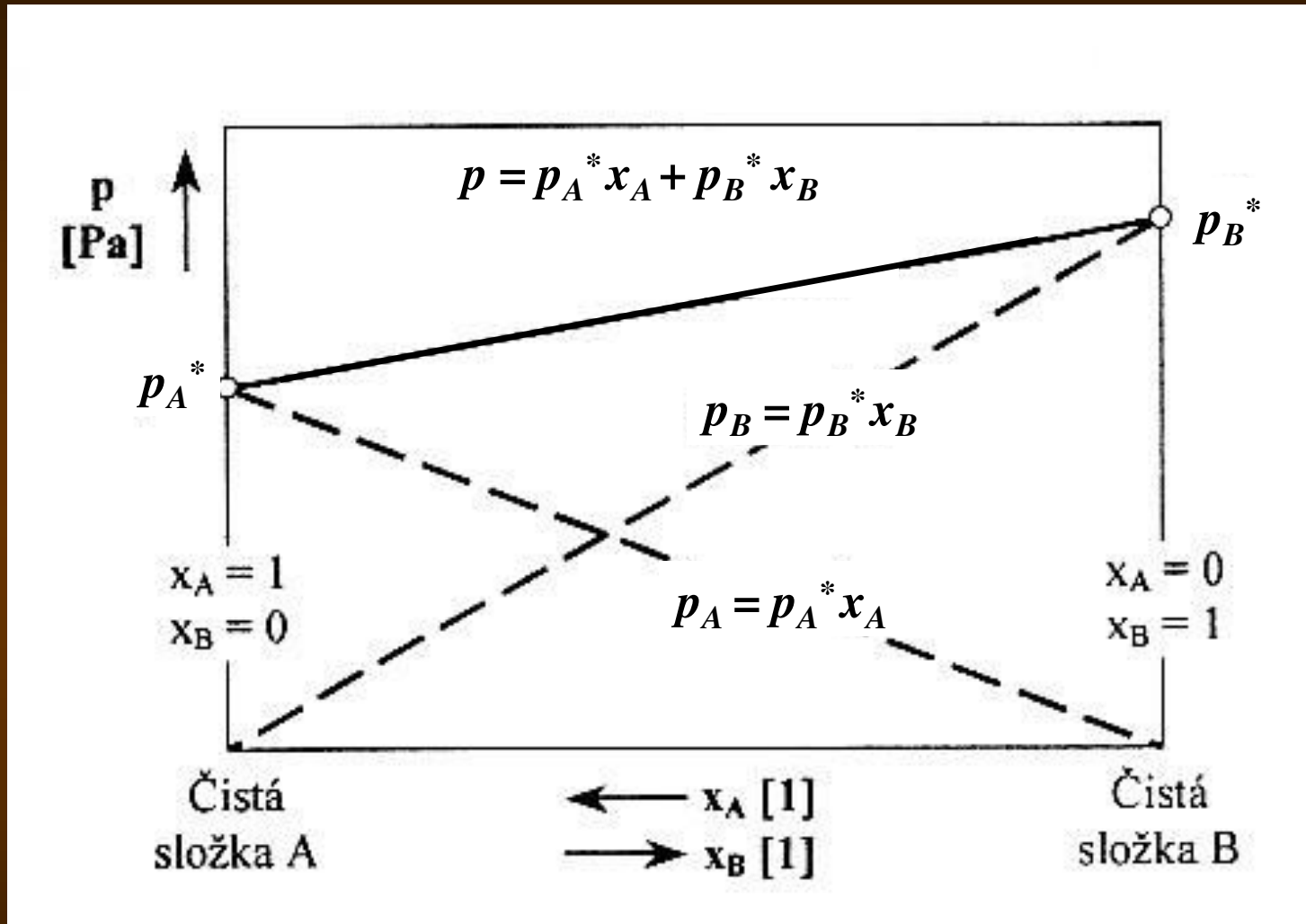
$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

Pri vyšších tlakoch sa môže chovanie nasýtených pár líšiť od chovania ideálneho plynu \Rightarrow potrebné nahradiť parciálne tlaky príslušnými fugacitami

$$f_i = f_i^* x_i$$

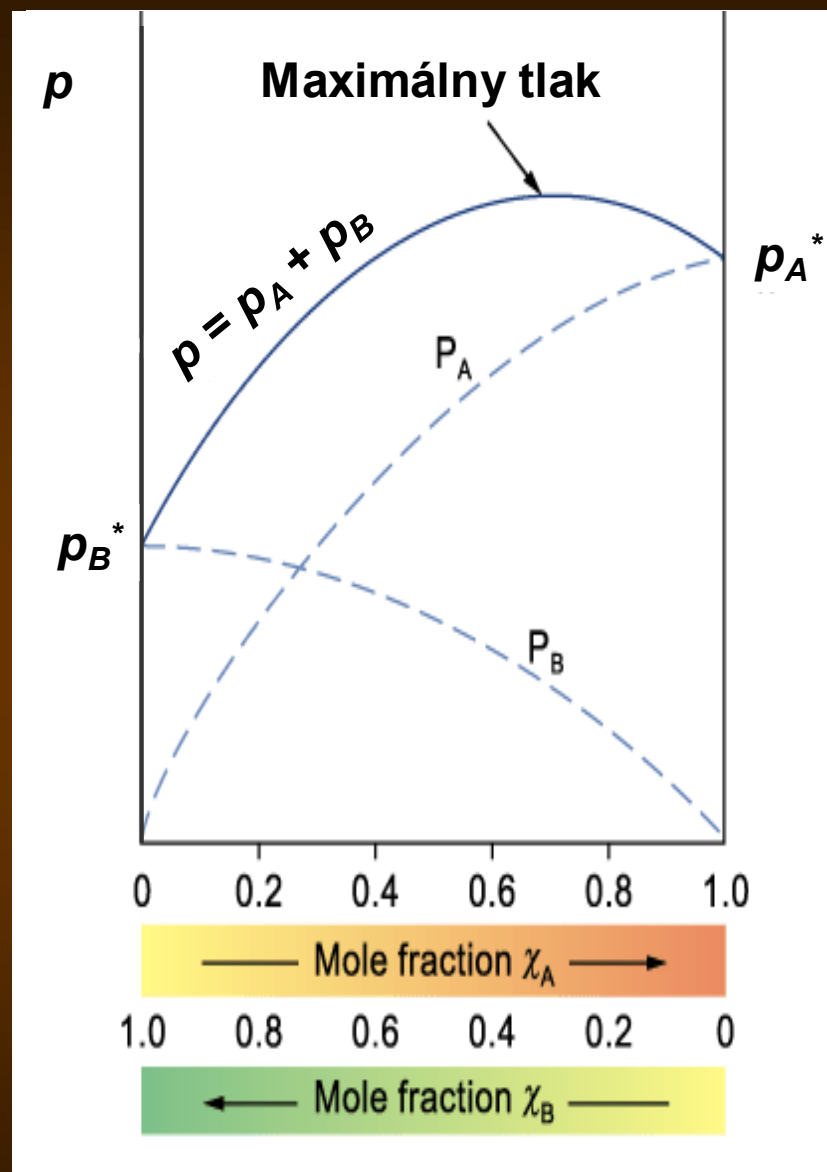
kde f_i je fugacita i -tej zložky v parách a f_i^* je fugacita pár nad čistou i -tou zložkou

Závislosť tlaku pary od zloženia roztoku

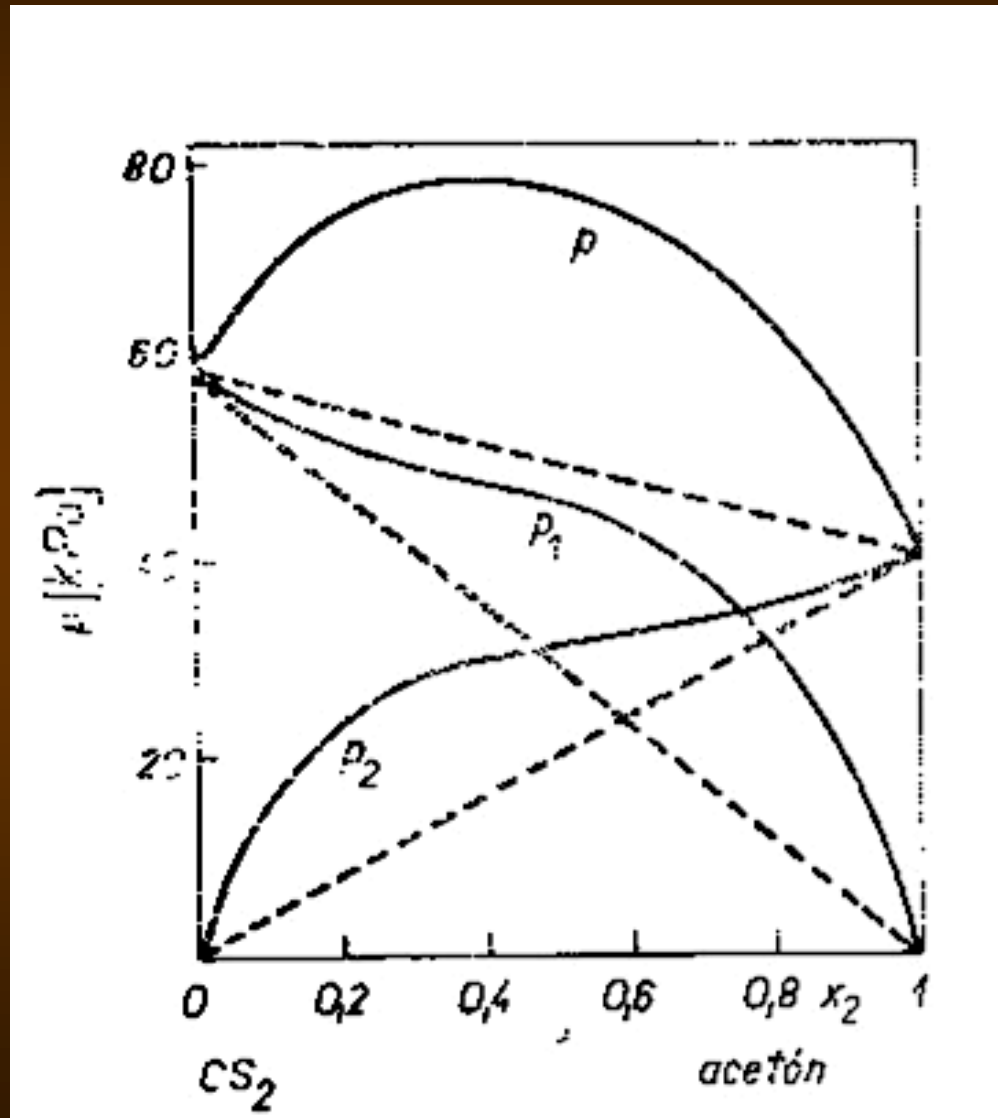


Priamky p_A a p_B sú grafickým vyjadrením Raoultovho zákona, priamka p vyjadruje súčet oboch parciálnych tlakov

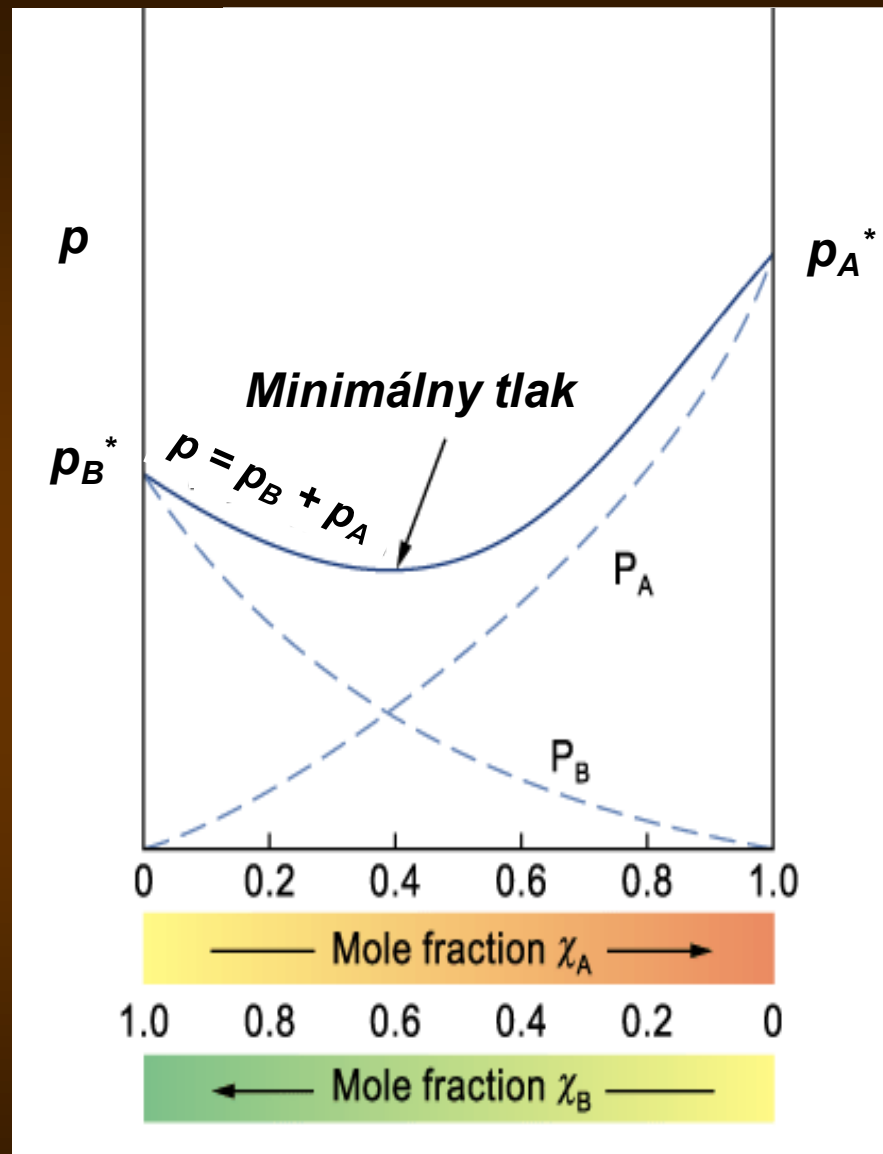
Kladné odchýlky od Raoultovho zákona súvisia s vyššou prchavosťou zložiek, teda s ich nižšou vzájomnou rozpustnosťou v porovnaní s ideálnym roztokom \Rightarrow **príťažlivé sily v zmesi sú menšie ako v čistých zložkách** (väzba medzi rovnakými molekulami A-A a B-B je silnejšia ako väzba A-B)



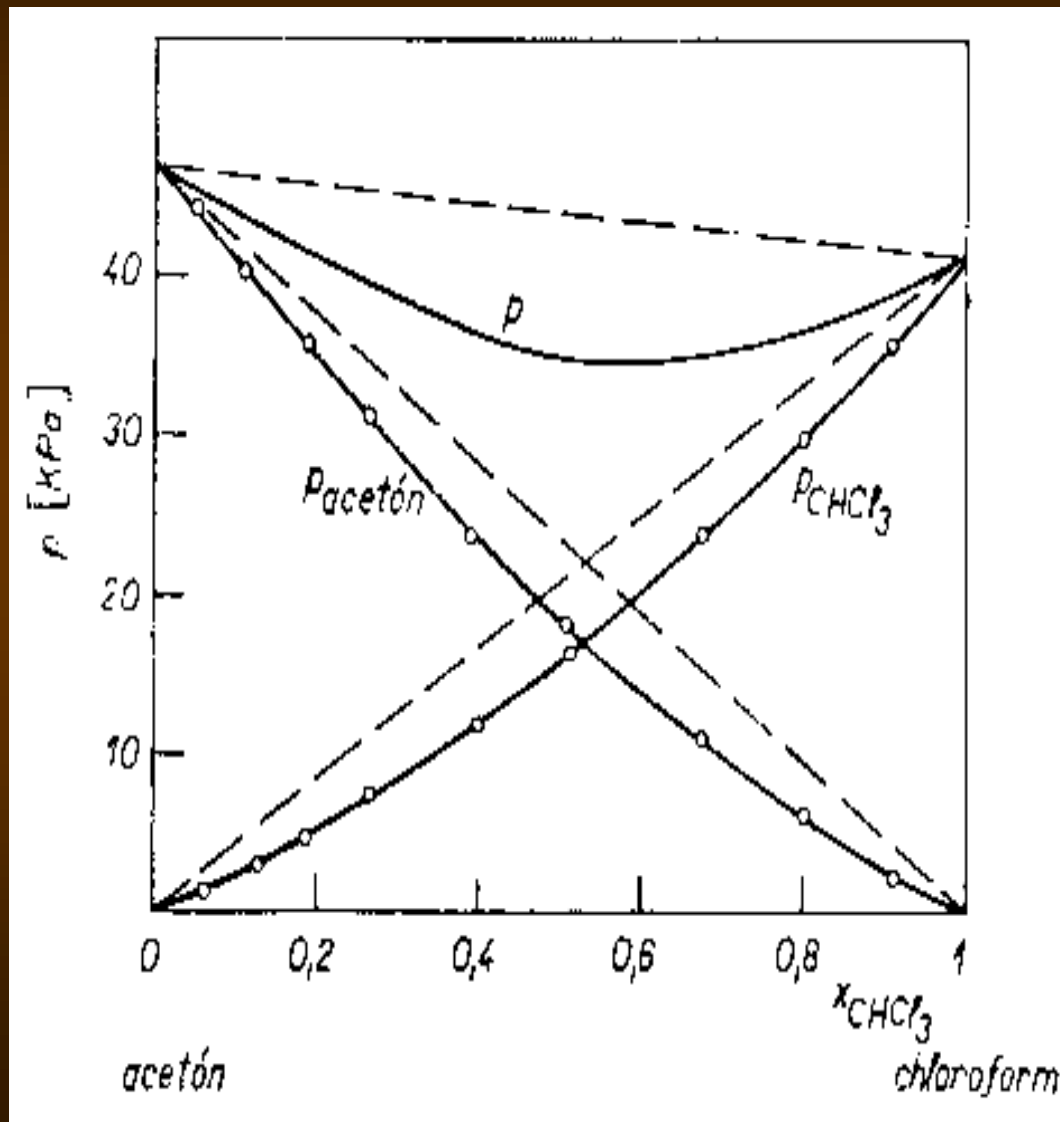
**Kladné odchýlky od Raoultovho zákona:
sústava acetón – sírouhlík pri teplote 35,2°C**



Záporné odchýlky od Raoultovho zákona zodpovedajú nižšej prchavosti, teda zvýšenej vzájomnej rozpustnosti v porovnaní s ideálnymi roztokmi \Rightarrow **molekuly oboch zložiek v zmesi sú k sebe pútané silnejšie ako molekuly čistých zložiek** (väzba A-B je pevnejšia než sú väzby A-A a B-B)



Záporné odchýlky od Raoultovho zákona sústava acetón – chloroform pri teplote 35,2°C

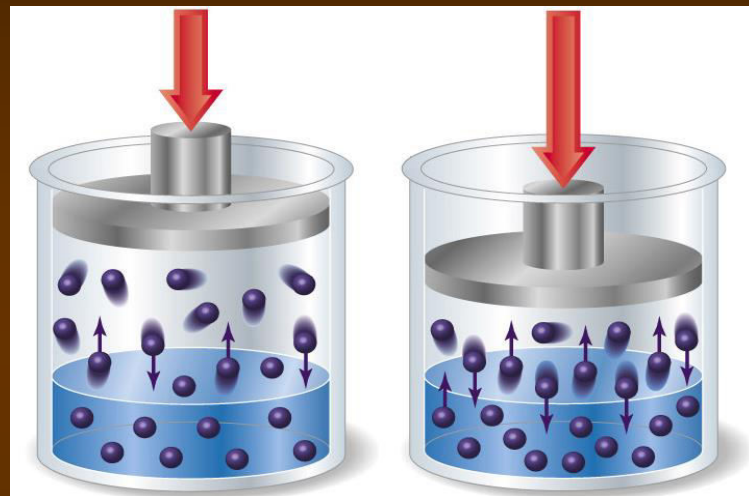


Roztoky plynov v kvapalinách, Henryho zákon

Sústava zložená z kvapaliny a plynu, ktorý sa v nej rozpúšťa, ale chemicky s ňou nereaguje \Rightarrow dve zložky, dve fázy, dva stupne voľnosti

W. Henry - množstvo rozpusteného plynu je úmerné jeho tlaku nad roztokom

$$c = k \cdot p$$



- c je koncentrácia plynu v nasýtenom roztoku, p je jeho tlak nad roztokom, k je konštanta úmernosti závislá len od teploty

Nasýtený roztok je v rovnováhe s plynom \Rightarrow za určitý čas vyletí práve toľko molekúl plynu do parnej fázy n' , koľko do neho z parnej fázy vznikne n''

n' je úmerné mólovému zlomku plynu v roztoku $n' = k' x$

n'' je úmerné tlaku plynu $n'' = k'' p$

Za rovnováhy $n' = n'' \Rightarrow x = \frac{k''}{k'} p \Rightarrow \boxed{x = k p}$

- konštanta úmernosti k sa nazýva **absorpčným koeficientom** plynu v danom rozpúšťadle

Ak máme nad kvapalinou zmes viacerých plynov, možno uvedenú úvahu aplikovať na každú zložku $x_i = k_i p_i$

Často sa rozpustnosť plynu charakterizuje **Henryho konštantou**

$$\boxed{H_i = \frac{1}{k_i}}$$



Henryho zákon

$$\boxed{p_i = H_i x_i}$$

Koligatívne vlastnosti

- vlastnosti roztokov, ktoré závisia len od množstva častíc sa nazývajú koligatívne
- Zníženie tlaku nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom
- Zvýšenie bodu varu roztokov
- Zníženie bodu tuhnutia roztokov
- Osmotický tlak

Zníženie tlaku nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom

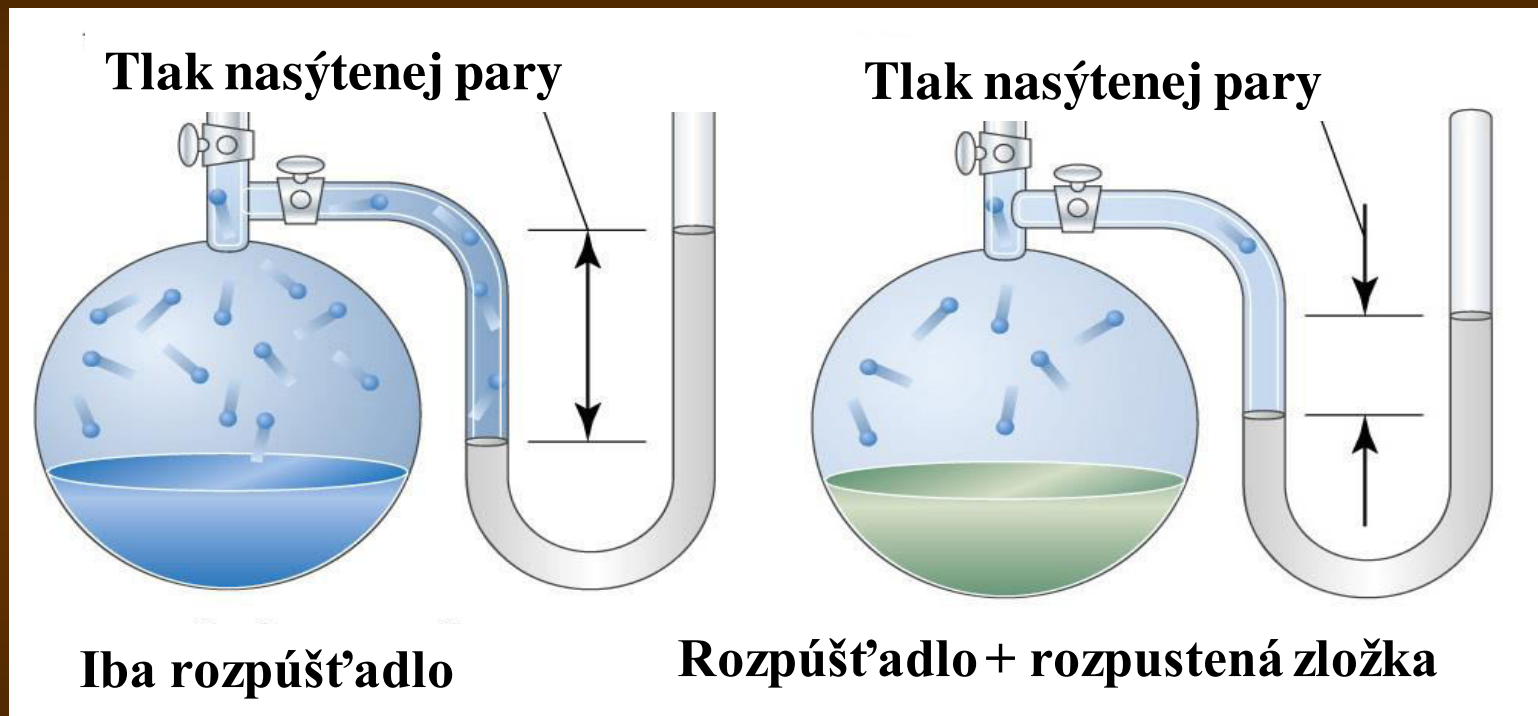
Ak rozpustená **látka B je neprchavá** \Rightarrow môžeme parciálny tlak rozpustenej látky p_B^* zanedbať $p = p_A = p_A^* x_A$

$$\frac{p_A}{p_A^*} = x_A \quad \text{po úprave} \quad \frac{p_A^* - p_A}{p_A^*} = 1 - x_A \quad \frac{\Delta p}{p_A^*} = x_B$$

kde Δp je *zníženie tlaku pary rozpúšťadla nad roztokom*

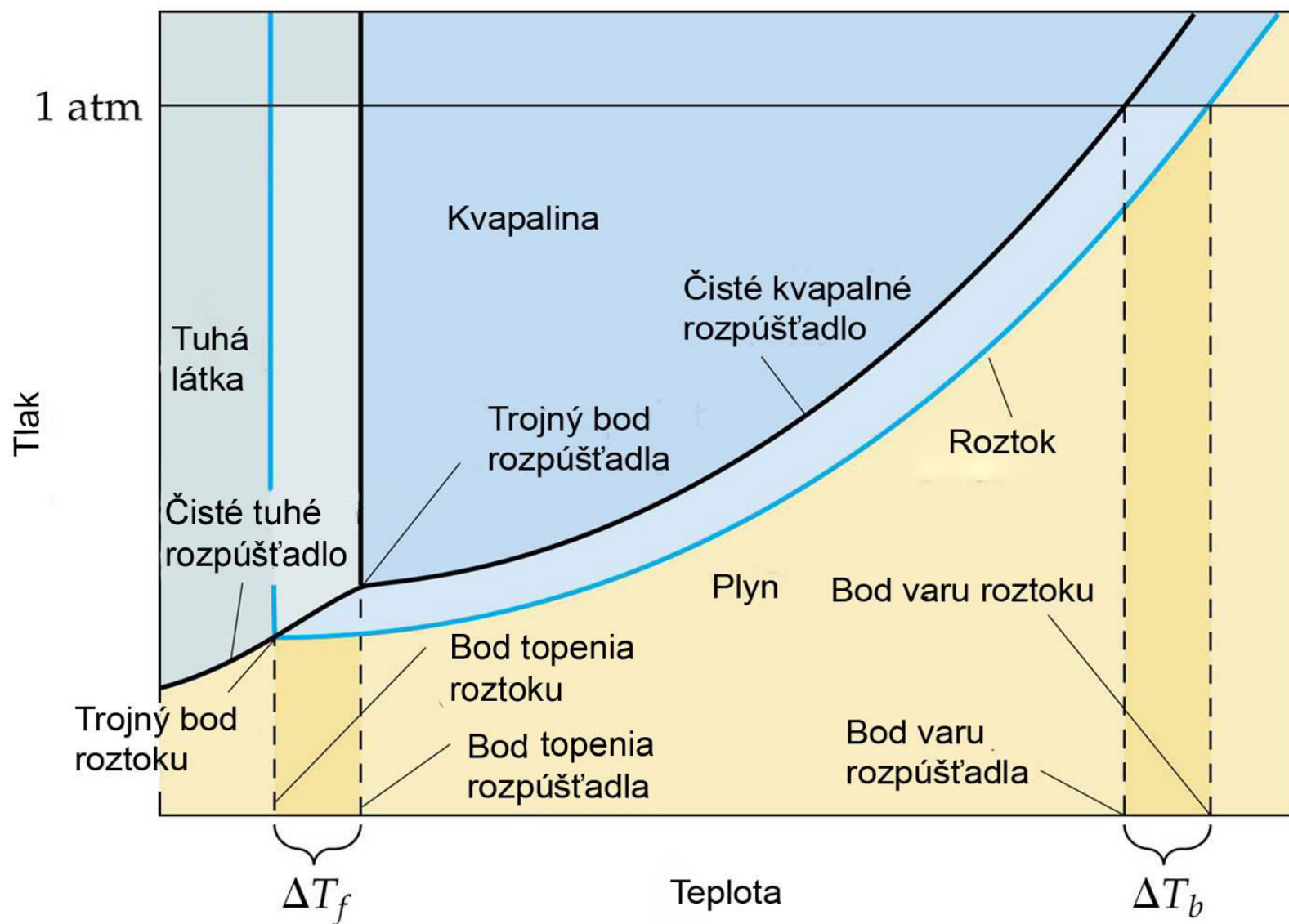
Raoultov zákon - relatívne zníženie tlaku pary rozpúšťadla nad roztokom (relatívna depresia) sa rovná mólovému zlomku rozpustenej látky v roztoku

- rozpustíme určité množstvo látky v kvapalnom rozpúšťadle, znížime tým koncentráciu rozpúšťadla
⇒ zmení sa tlak nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom



$$\frac{\Delta p}{p_A^*} = x_B$$

Vplyv rozpustenej zložky na fázový diagram vody



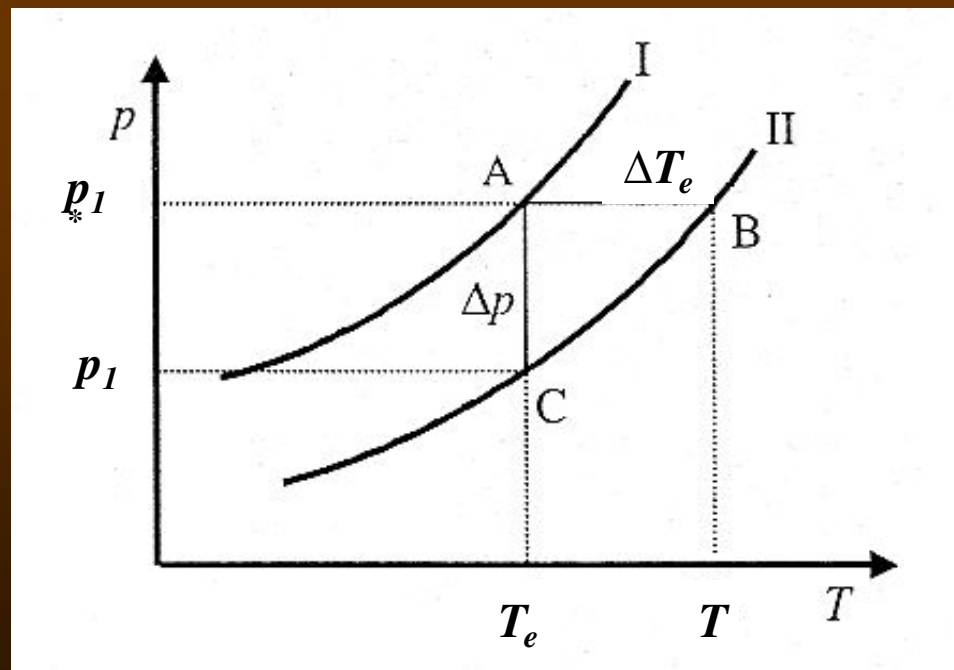
Zvýšení bodu varu roztokov

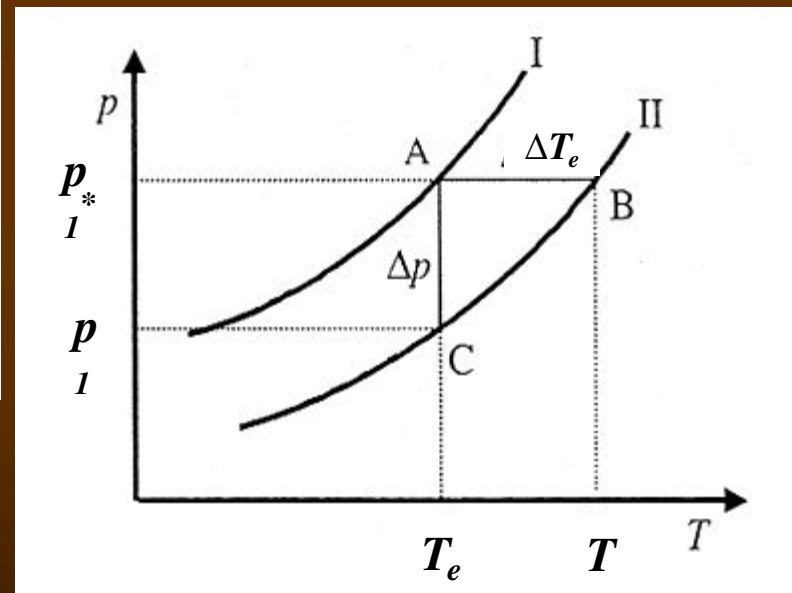
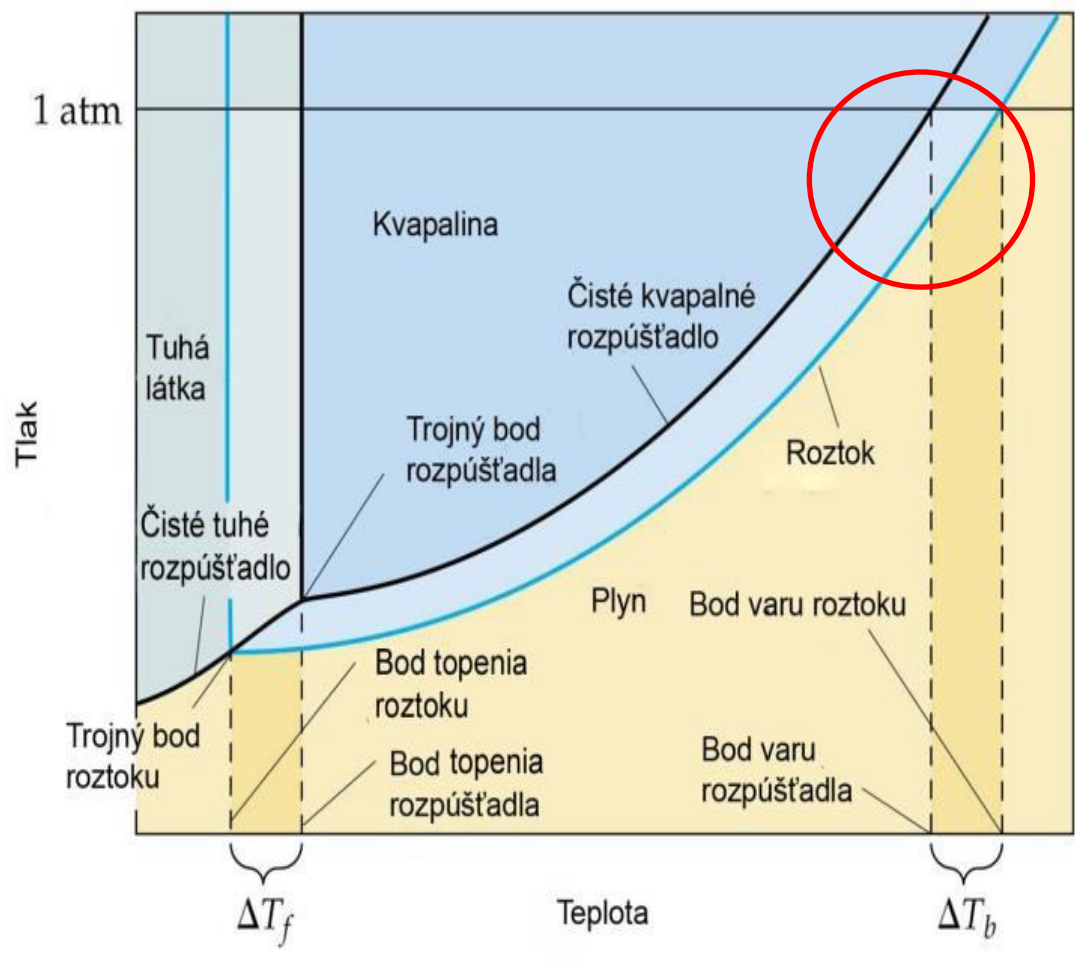
Zvýšení bodu varu $\Delta T_e = T - T_e$ (úsek AB) je úmerné zníženiu tlaku pary (úsek AC), ktoré je úmerné koncentrácii rozpustenej neprchavej látky $m \Rightarrow$

$$\Delta T_e = E_e m$$

-konštanta E_e sa nazýva **ebulioskopická konštanta**

- v zriedenom roztoku je zvýšenie bodu varu (**ebulioskopické zvýšenie**) úmerné koncentrácii neprchavej rozpustenej látky m





Krivky tlaku nasýtenej pary nad čistým rozpúšťadlom (I)
a nad roztokom(II)

Pre zriedený (ideálny) roztok sú zmeny tlaku aj teploty veľmi malé $\Rightarrow \Delta H_{\text{výp}}$ môžeme považovať za konštantné \Rightarrow úpravou Clausiovej a Clapeyronovej rovnice dostaneme

$$\ln \frac{p}{p^*} = \frac{\Delta H_{\text{výp}}}{R} \left(\frac{T_e - T}{T_e T} \right)$$

Pre ebulioskopickú konštantu E_e platí:

$$\boxed{E_e = \frac{RT_e^2}{l_e}} \qquad l_e = \frac{\Delta H_{\text{výp}}}{M_0}$$

- kde l_e je merné skupenské teplo vyparovania rozpúšťadla

Fyzikálny význam ebulioskopickej konštanty - **zvýšenie bodu varu roztoku jednotkovej molality**

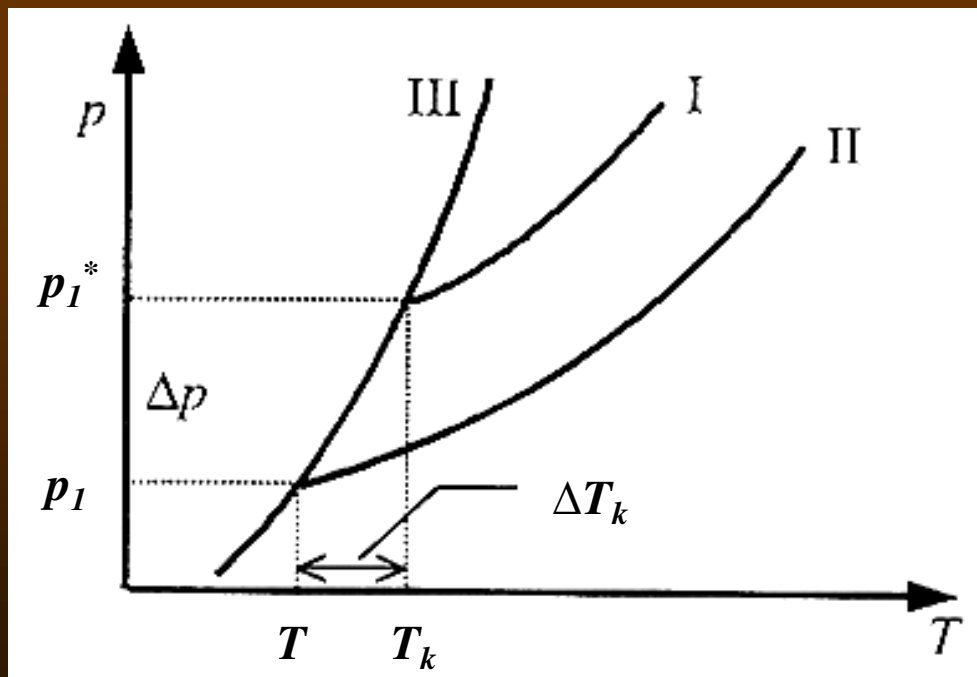
Zníženie bodu tuhnutia roztokov

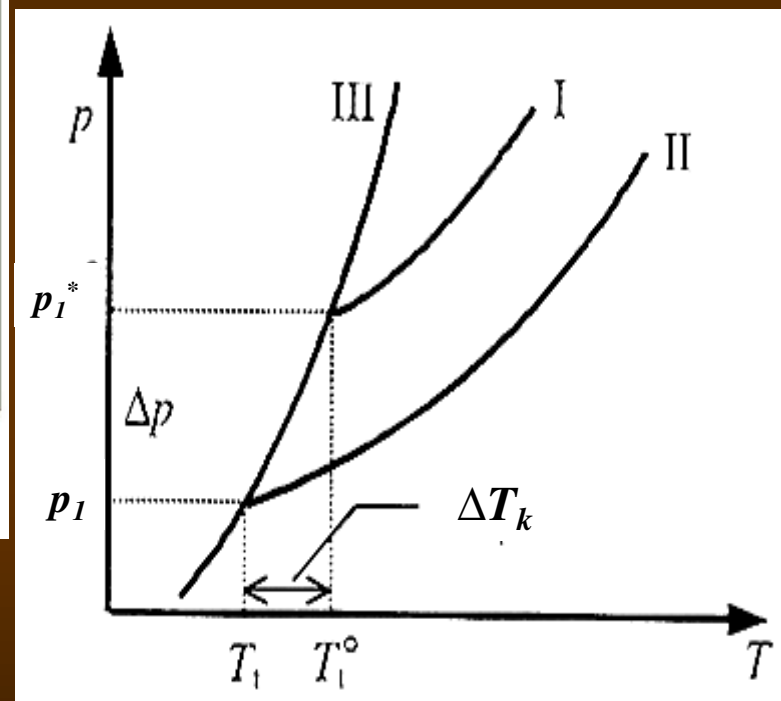
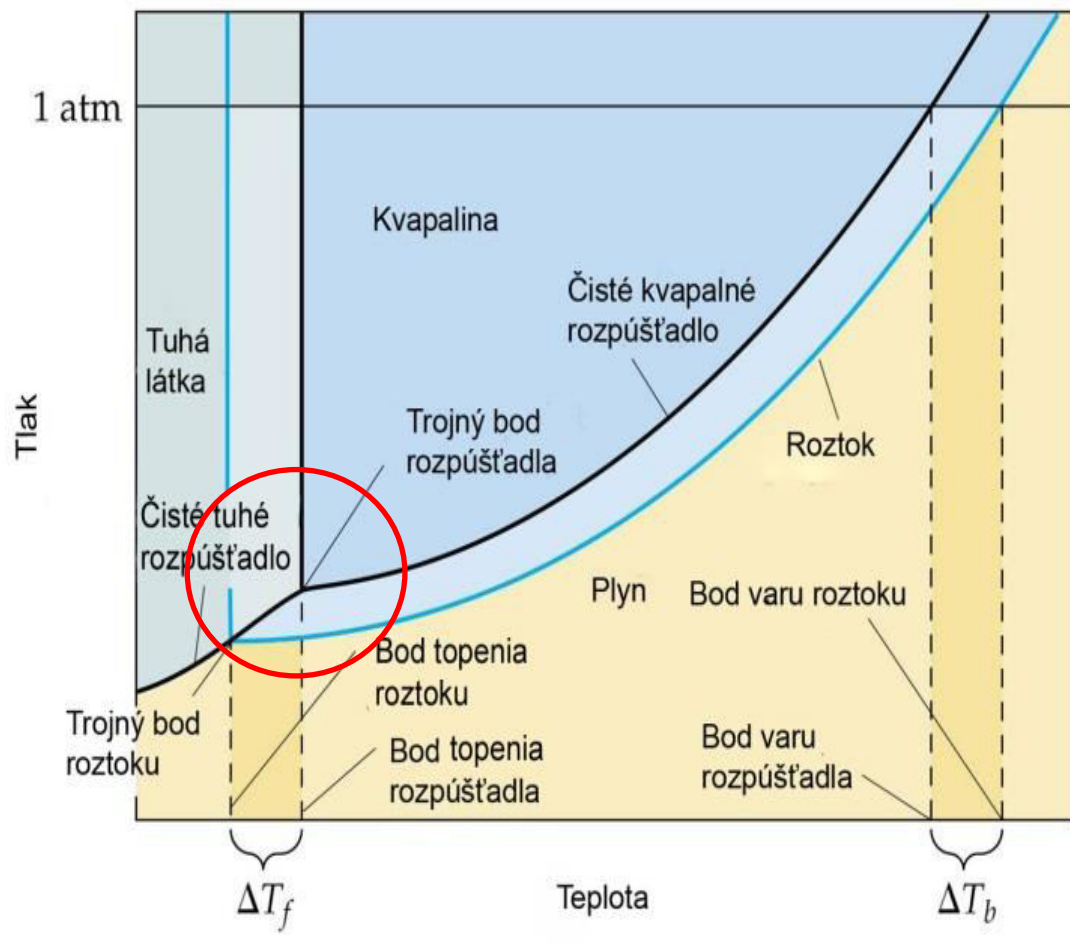
Krivka tlaku pary nad tuhým rozpúšťadlom I je strmšia než krivka tlaku pary nad kvapalinou II ($\Delta H_{\text{subl.}} > \Delta H_{\text{výp.}}$) $\Rightarrow T < T_k$

Zníženie bodu tuhnutia roztoku (kryoskopické zníženie) je úmerné koncentrácii rozpustenej neprchavej látky

- kde m je molalita rozpustenej látky
- K_k - kryoskopická konštanta

$$\Delta T_k = K_k m$$





Krivky tlaku pary nad kvapalným rozpúšťadlom (I), nad roztokom (II) a nad tuhým rozpúšťadlom (III)

Pre kryoskopickú konštantu K_k môžeme s použitím Clausiovej a Clapeyronovej rovnice odvodiť vzťah

$$K_k = \frac{RT_k^2}{l_k}$$

$$l_k = \frac{\Delta H_{\text{tuh}}}{M_0}$$

- kde l_k je merné skupenské teplo tuhnutia rozpúšťadla

Fyzikálny význam kryoskopickkej konštanty - **zníženie bodu tuhnutia jednomolálneho roztoku**

Stanovenie molekulových váh v roztoku

Ak si do vzťahu $\Delta T_e = E_e m$

dosadíme za molalitu rozpustenej látky $m = \frac{m}{M m_0}$

kde m je hmotnosť rozpustenej látky,

M je jej mólová hmotnosť, m_0 je hmotnosť rozpúšťadla

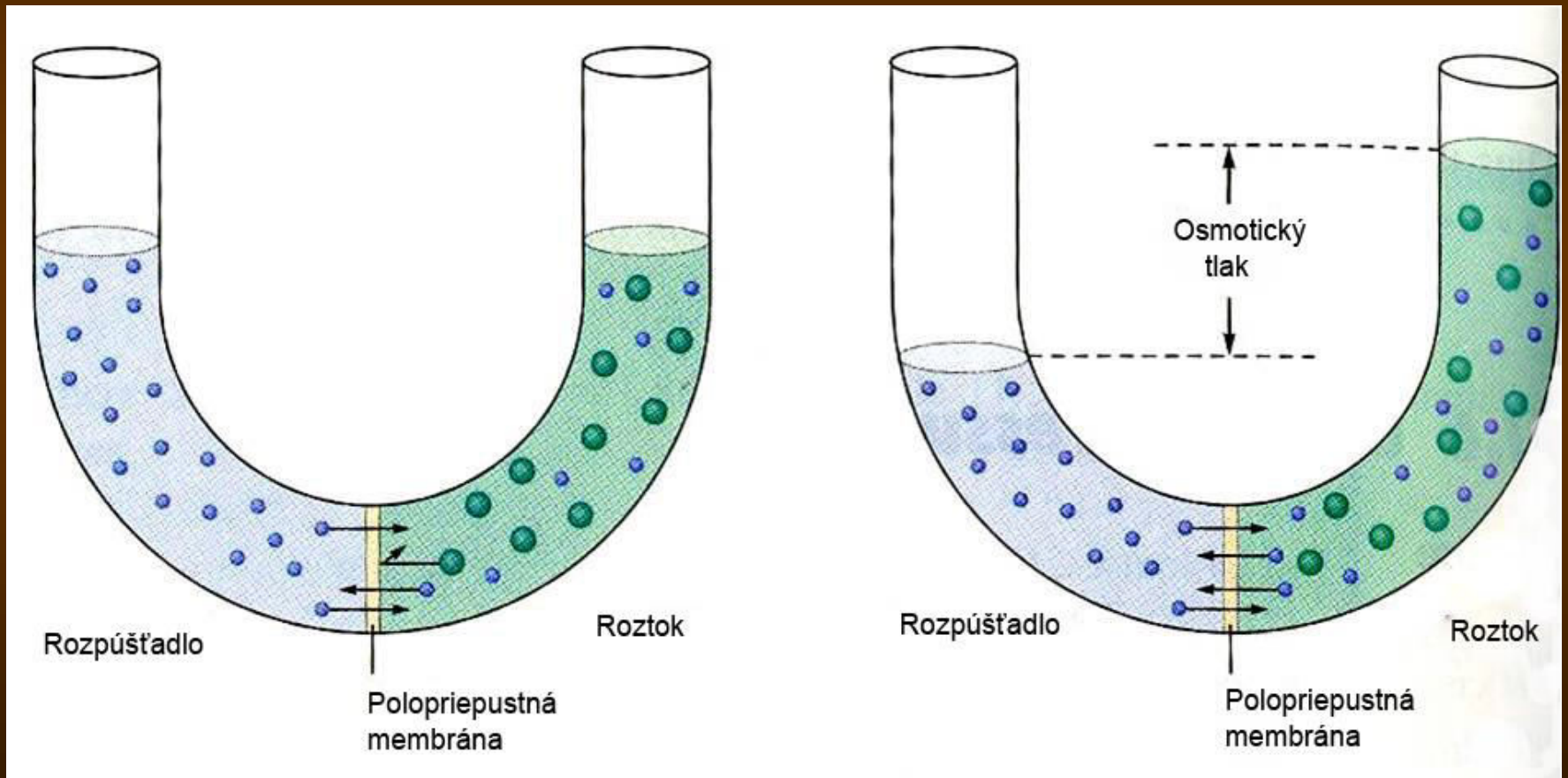
máme $\Delta T_e = E_e \frac{m}{M m_0} \Rightarrow \boxed{M = \frac{E_e m}{\Delta T_e m_0}}$

Podobne pri použití kryoskopickej metódy dostaneme vzťah

$$\boxed{M = \frac{K_k m}{\Delta T_k m_0}}$$

Osmotický tlak

Roztok oddelíme od rozpúšťadla polopriepustnou membránou \Rightarrow
v dôsledku rozdielu koncentrácií vniká rozpúšťadlo do roztoku -
osmóza



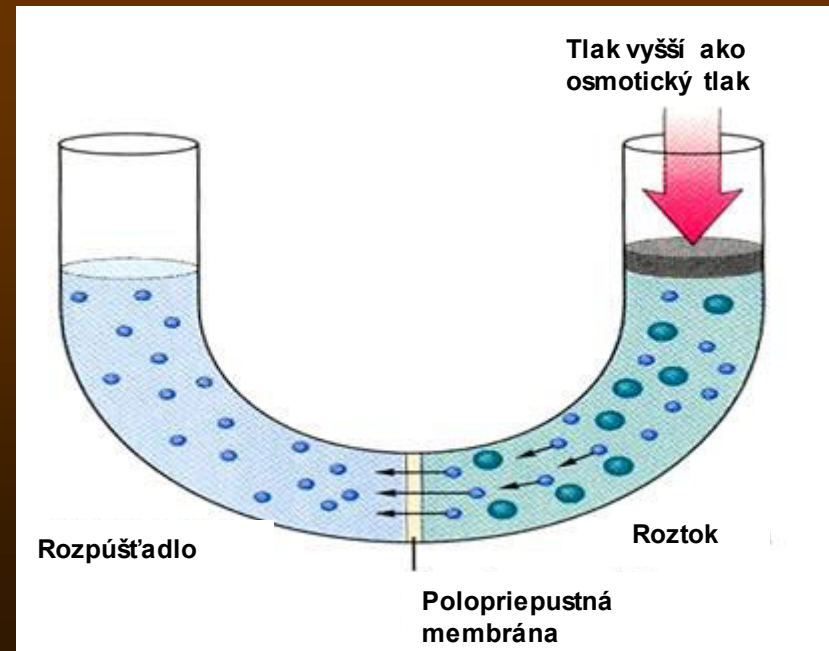
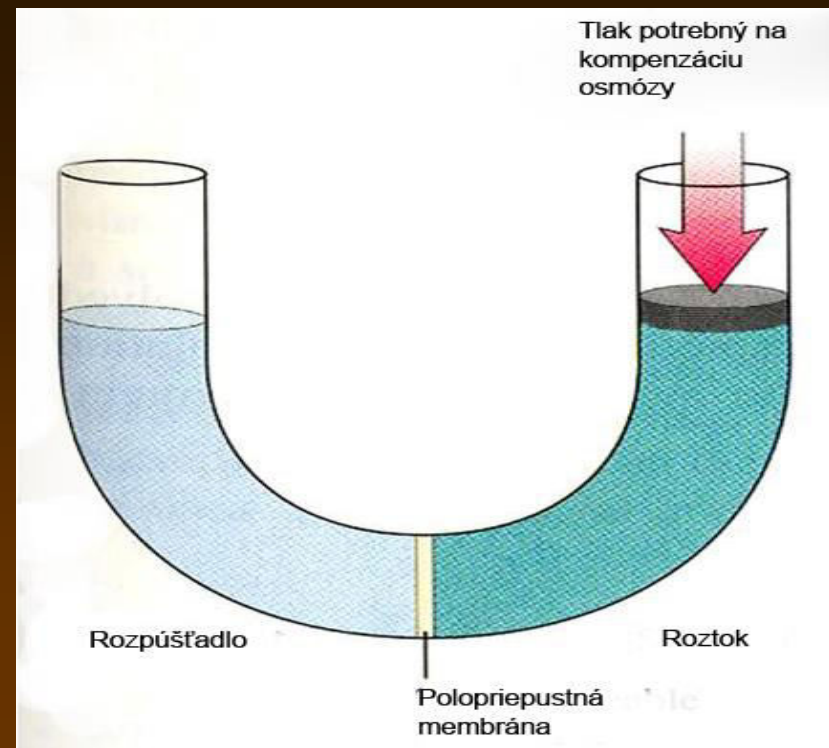
Osmotický tlak roztoku π :

- tlak ktorý musí pôsobiť na roztok, aby sa zabránilo prechodu rozpúšťadla do roztoku semipermeabilnou membránou
- možno ho merať *osmometrom*



Reverzná osmóza :

- použitím tlaku vyššieho ako je osmotický tlak sú molekuly rozpúšťadla pretláčané semipermeabilnou membránou z roztoku do rozpúšťadla \Rightarrow roztok sa koncentruje;
- odsolovanie morskej vody



J.H. van't Hoff:

- *osmotický tlak π zriedených roztokov sa riadi tými istými zákonmi ako tlak ideálnych plynov, t.j. platí*
- *Boylov zákon $\pi V = \text{konšt.}$*
- *Charlesov zákon $\pi = k T$*
- *Avogadrov zákon - za rovnakých podmienok obsahujú rovnaké objemy roztokov rovnaký počet molekúl rozpustenej látky*

Spojením týchto troch zákonov

$$\pi V = nRT \quad c = \frac{n}{V}$$

Po úprave

$$\pi = ciRT$$

- *rozpustená látka obsahuje v zriedenom roztoku práve toľko molekúl, koľko by obsahovala v plynnom stave pri tej istej teplote, v tom istom objeme a pri tlaku, ktorý sa rovná osmotickému tlaku roztoku*

Osmotický tlak je koligatívnou vlastnosťou \Rightarrow môžeme ho použiť na *stanovenie molekulovej váhy rozpustenej látky M*

$$\pi = \frac{m}{MV} RT \quad \Rightarrow \quad \boxed{M = \frac{mRT}{\pi V}}$$

kde M je mólová hmotnosť rozpustenej látky, m je hmotnosť rozpustenej látky a V je objem roztoku

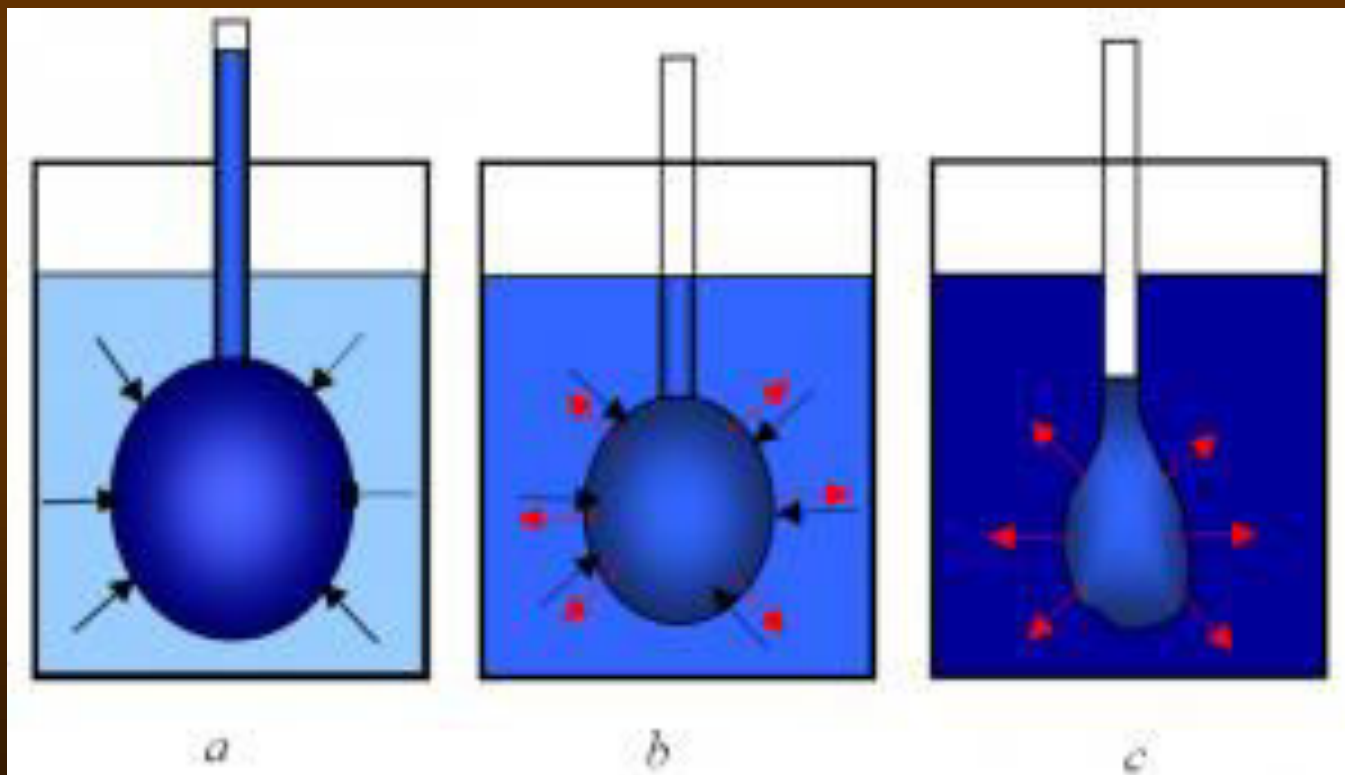
*Rôzne roztoky s rovnakým osmotickým tlakom - sa nazývajú **izotonické***

Ak osmotické tlaky roztokov nie sú rovnaké:

- roztok s menším osmotickým tlakom - ***hypotonický***
- roztok s väčším osmotickým tlakom - ***hypertonický***

Smer pohybu molekúl vody pri rôznych koncentráciách roztokov soli vo vnútri balónika – bunky

- a) koncentrácia soli vo vnútri balónika je väčšia ako v okolí
- b) koncentrácie soli vo vnútri balónika aj v okolí sú rovnaké
- c) koncentrácia soli vo vnútri balónika je menšia ako v okolí



Hypotonický roztok – koncentrácia NaCl je nižšia než v bunkách ľudského tela (menej než 0,9 %)

- na suchú sliznicu, ktorá je náchylná na tvorbu chrást, pri nádche a infekcii horných ciest dýchacích či zápale nosohltanu

Izotonický roztok – zodpovedá vnútornému zloženiu ľudského tela, je to fyziologický roztok s koncentráciou 0,9 % NaCl

- očistenie a zvlhčenie sliznice



Hypertonický roztok – koncentrácia soli je vyššia než v bunkách ľudského tela (vyššia než 0,9 % NaCl)

- pri vstreknutí do nosa začne hypertonický roztok v kontakte so sliznicou pracovať na princípe osmózy (bude z tkaniva vyťahovať vodu, aby sa koncentrácia soli na oboch stranách vyrovnala)
- ak máme nádchu, je sliznica nosa zdurená a zadržiava tak viac vody než obvykle
- aplikácia hypertonického roztoku umožní sliznici odpuchnúť



KONIEC