

roztokov možno vyjadriť aj pomocou váhových percentových čísel, t. j. pomocou tzv. *gramových zlomkov*.

Pod *rozpustnosťou* látky v určitom rozpúšťadle rozumie sa jej najväčšia možná koncentrácia v takomto roztoku pri danej teplote a tlaku. Rozpustnosť látky s rastúcim tlakom a teplotou sa obyčajne zväčšuje. Na rozdiel od pevných a kvapalných látok všetky plyny sa vzájomne rozpúšťajú v každom pomere.

Od pravých roztokov, o ktorých sme doteraz hovorili, treba rozlišovať sústavy, v ktorých jedna látka (*dispersum*) je síce jemne rozptýlená v druhej (*dispergens*), avšak nie molekulárne. Takýmito sústavami sú tzv. *koloidné roztoky*, v ktorých sa medzi molekulami rozpúšťadla, ktoré sú v prebytku, vznášajú zhluky molekúl inej látky veľkosti 10^{-6} až 10^{-4} mm. Pretože o nehomogenite koloidných roztokov sa možno presvedčiť len pomocou ultramikroskopov, koloidné roztoky a im podobné sústavy sa nazývajú aj sústavami *mikroheterogénnymi*, na rozdiel od sústav *makroheterogénnych*, obsahujúcich častice viditeľné aj pri menšom zväčšení. Makroheterogénne sústavy sa nazývajú *suspenziami*, ak ide o pevnú látku rozptýlenú v kvapaline, a *emulziami*, keď v kvapaline je jemne rozptýlená iná kvapalina, ktorá sa v nej nerozpúšťa.

Hmly a dymy (spoločným názvom *aerosóly*) sú disperzné sústavy, v ktorých dispergentom je nejaký plyn, obyčajne vzduch. Ak jemne rozptýlenou látkou je kvapalina, hovoríme o *hmle*, ak je to látka pevná, nazývame sústavu *dymom*.

Sústava, v ktorej v kvapaline je mikroheterogénne, častejšie však makroheterogénne rozptýlený nejaký plyn, nazýva sa *penou*. Peny ľahko vznikajú z kvapalín s malým povrchovým napätím a väčšou viskozitou, najmä ak nie sú veľmi prechavé.

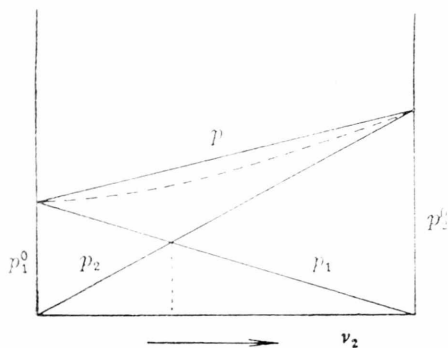
14.2. Napätie nasýtených pár nad roztokom dvoch kvapalín. Niektoré dve kvapaliny, napr. voda a etylalkohol, rozpúšťajú sa navzájom v každom pomere. Ich roztok bez prítomnosti inej fázy predstavuje sústavu s troma stupňami voľnosti — trivariantnú sústavu. V určitých hraniciach možno ľubovoľne meniť jeho tlak, teplotu aj zloženie. Iné dve kvapaliny, napr. voda a éter, rozpúšťajú sa však len omedzene a pri styku vytvoria dve rozličné kvapalné fázy. Za neprítomnosti inej fázy, t. j. pri obyčajnej teplote a pri dostatočne vysokom tlaku, aby nemohla vzniknúť aj plynná fáza, predstavujú sústavu s dvoma stupňami voľnosti — bivariantnú.

Rovnorodá zmes dvoch kvapalín v rovnováhe so svojou nasýtenou parou predstavuje sústavu tiež s dvoma stupňami voľnosti, $v = k + 2 - f = 2$. Napätie nasýtených pár nad kvapalnou zmesou je určené teplotou a zložením

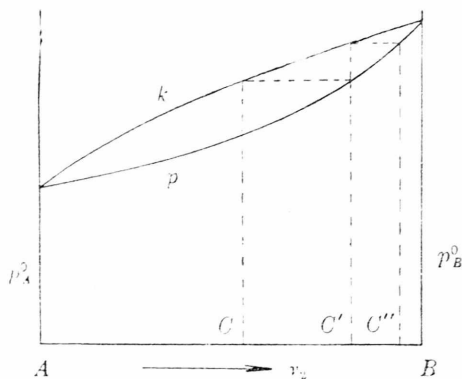
kvapalnej fázy a je súčtom parciálnych tlakov obidvoch zložiek. Teplotou a zložením kvapalnej fázy je súčasne určené i zloženie plynnej fázy.

Rovnorodú zmes dvoch kvapalín nazývame ideálnou, keď parciálne tlaky zložiek v nasýtenej pare sú úmerné ich molárnym zlomkom v kvapaline. Molárny zlomok prvej zložky vo fáze kvapalnej nech je v_1 , zložky druhej v_2 . Napätie nasýtených pár samotnej prvej zložky pri zvolenej teplote nech je p_1^0 , zložky druhej p_2^0 . Parciálny tlak prvej zložky v nasýtenej pare nad zmesou vyplýva potom z úmery $p_1 : p_1^0 = v_1 : 1$, $p_1 = v_1 p_1^0$ a podobne parciálny tlak druhej zložky je $p_2 = v_2 p_2^0$. Napätie nasýtených pár nad ideálnou zmesou dvoch kvapalín je teda

$$p = p_1 + p_2 = v_1 p_1^0 + v_2 p_2^0 = (1 - v_2) p_1^0 + v_2 p_2^0 = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0) v_2$$



Obr. 14.1



Obr. 14.2

Je lineárne závislé od zloženia kvapalnej fázy. Závislosti parciálnych tlakov a napätia nasýtených pár nad ideálnou kvapalnou zmesou, platné pre určitú teplotu, sú znázornené na obr. 14.1.

Zloženie plynnej fázy je však i nad ideálnou zmesou dvoch kvapalín vo všeobecnosti iné ako zloženie kvapalnej fázy, o čom sa môžeme presvedčiť touto jednoduchou úvahou. Pri zložení kvapalnej fázy, zodpovedajúcom priesečníku priamok parciálnych tlakov p_1 a p_2 (obr. 14.1), molárne zlomky obidvoch zložiek v plynnej fáze sú rovnaké, avšak v kvapaline len v tom prípade, ak sú rovnaké aj napätia p_1^0 a p_2^0 .

Jednoduchým výpočtom sa možno presvedčiť, že krivka udávajúca závislosť napätia nasýtených pár nad ideálnou zmesou dvoch kvapalín od zloženia plynnej fázy leží celá pod krivkou (v tomto prípade úsečkou) vyjadrujúcou závislosť tohto napätia od zloženia kvapalnej fázy. Na obr. 14.1 je naznačená čiarkovane.

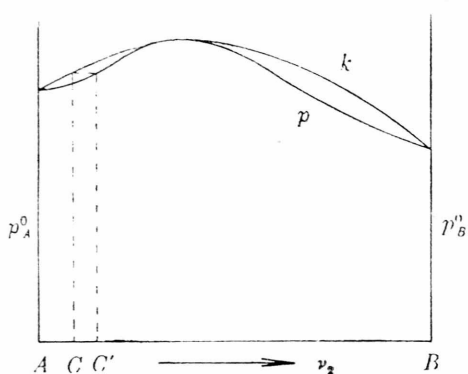
Parciálne tlaky zložiek nad skutočným roztokom dvoch kvapalín nie sú však úmerné príslušným molárnym zlomkom a ich súčet, napätie nasýtených pár zmesí, mení sa so zložením roztoku v podstate trojakým spôsobom:

a) krivka závislosti napätia nasýtených pár od zloženia kvapalnej fázy je celá medzi hodnotami platnými pre samotné zložky (obr. 14.2),

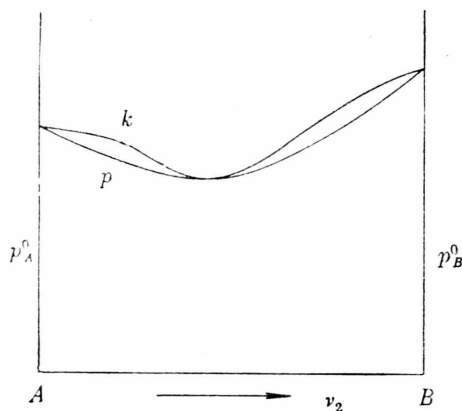
b) vykazuje maximum (obr. 14.3),

c) vykazuje minimum (obr. 14.4).

Krivka závislosti napätia nasýtených pár od zloženia pary i v týchto prípadoch leží vždy pod krivkou zodpovedajúcou kvapalnej fáze, lebo pri odčerpávaní nasýtených pár mení sa zloženie kvapalnej fázy tak, že sa tým napätie nasýtených pár znižuje. Pary sú vždy pomerne bohatšie na prechavejšiu zložku.



Obr. 14.3



Obr. 14.4

Diagramy na obr. 14.2, 14.3 a 14.4 určujú priebeh destilácie zmesi dvoch kvapalín za konštantnej teploty, t. j. za zníženého tlaku. V prípade zmesi, ktorá vykazuje tlakový diagram podľa obr. 14.2, pri zložení kvapalnej fázy určenom bodom C, plynná zmes má zloženie určené bodom C'. To isté zloženie má kondenzát získaný pri destilácii, ktorý vysiela pary so zložením určeným bodom C'' atď. Opakovanou destiláciou po frakciách, pričom sa vždy zvyšky dvoch po sebe idúcich destilácií i kondenzáty spoja, zloženie kondenzátu sa blíži 100%-nej zložke prechavejšej, zloženie zvyšku 100%-nej zložke menej prechavej.

Keď však tlakový diagram zmesi dvoch tekutín vykazuje maximum, zvyšok nakoniec je 100%-ná zložka prvá alebo druhá, podľa toho, či bod C, ktorý určuje zloženie pôvodnej zmesi, leží vľavo alebo vpravo od vrcholu krivky napätia, avšak kondenzát má zloženie určené súradnicou vrcholu krivky (obr. 14.3).

Obdobne prebieha frakciovaná destilácia zmesi, s tlakovým diagramom vykazujúcim minimum napätia (*obr. 14.4*), ale s tým rozdielom, že teraz zloženie kondenzátu sa blíži 100%-nej niektorej zložke a zvyšok nadobúda zloženie určené minimom krivky.

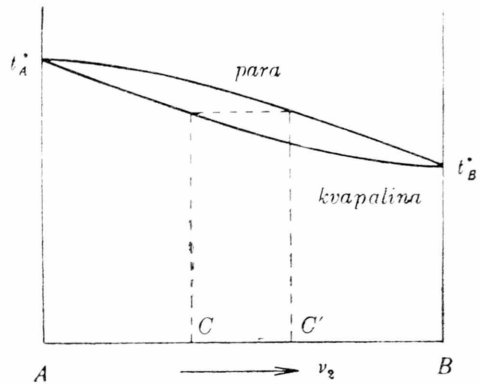
Zmes s maximálnym alebo minimálnym napätím svojich nasýtených pár, teda so zložením určeným vrcholom tlakového diagramu, vysiela pary s tým istým zložením a napätie jej nasýtených pár sa pri destilácii nemení. Nazýva sa *zmes azeotropická*.

Práve tak ako napätie nasýtených pár nad zmesou dvoch kvapalín je určené zložením niektorej fázy a teplotou, teplota, pri ktorej kvapalná a plynná fáza takejto sústavy sú vo vzájomnej rovnováhe, teda bod varu zmesi, je určená zložením niektorej fázy a tlakom. Bod varu zmesi závisí teda od jej zloženia a tlaku a obrazom tejto závislosti je plocha v trojrozmernom priestore. Pri zvolenom tlaku, napríklad atmosferickom, závisí však bod varu zmesi už len od jej zloženia a táto závislosť môže byť znázornená krivkou v rovine. Tieto krivky majú podobný priebeh ako krivky tlakových diagramov, ale s tým rozdielom, že bod varu zložky prechavejšej (s väčším napätím nasýtených pár) je nižší a naopak. Rozhodujú o priebehu destilácie za stáleho tlaku, napríklad atmosferického. *Obr. 14.5* predstavuje závislosť bodu varu zmesi, s tlakovým diagramom podľa *obr. 14.2*, od zloženia obidvoch fáz. Pretože plynná fáza je vždy bohatšia na prechavejšiu zložku, krivka, ktorá udáva závislosť bodu varu od zloženia plynnej fázy, leží vždy nad krivkou zodpovedajúcou kvapaline. Tlakovým diagramom na *obr. 14.3* a *14.4* zodpovedajú podobne vyzerajúce diagramy teplôt varu zmesi.

14.3. Raultov zákon. Nasýtené pary nad roztokom neprechavej látky pozostávajú len z pár rozpúšťadla. Ich napätie závisí od teploty a zloženia roztoku. Ideálnym roztokom neprechavej látky v kvapaline sa nazýva roztok, nad ktorým napätie p nasýtených pár rozpúšťadla je úmerné molárnemu zlomku rozpúšťadla, teda

$$p = v_0 p_0$$

kde v_0 je molárny zlomok rozpúšťadla a p_0 napätie nasýtených pár čistého rozpúšťadla. Keď n_0 je počet grammolekúl rozpúšťadla a n počet grammolekúl rozpustenej látky, vtedy



Obr. 14.5