

Obdobne prebieha frakciovaná destilácia zmesi, s tlakovým diagramom vykazujúce 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.

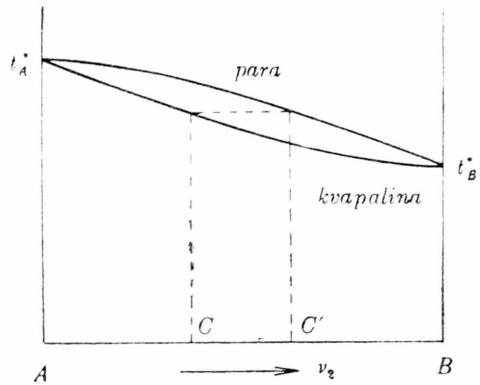
Zmes s maximálnym alebo minimálnym napätím svojich nasýtených pár, teda so zložením určeným vrcholom tlakového diagramu, vysiela pary s tým istým zložením a napätie jej nasýtených pár sa pri destilácii nemení. Nazýva sa *zmes azeotropická*.

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

$$1 - \frac{p}{p_0} = 1 - \frac{n_0}{n_0 + n_0}$$

t. j.

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0 + n} = \nu \quad (1)$$

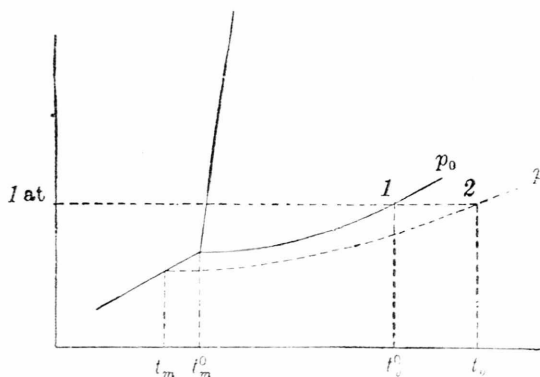
Vzorec (1) vyjadruje *Raoultov zákon*, ktorý hovorí: *Relatívne zníženie napätia nasýtených pár nad ideálnym roztokom neprechavej látky rovná sa jej molárnemu zlomku v roztoku.*

Ako prakticky ideálne sa správajú zriedené roztoky neprechavých látok, pokiaľ nie sú elektricky vodivé. Raoultov zákon umožňuje experimentálne určovať molekulové tiaže neprechavých, vo vhodnom rozpúšťadle dostatočne rozpustných látok. Keď roztok nie je veľmi koncentrovaný, môžeme písať:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \frac{m}{M} \frac{M_0}{m_0} \quad (2)$$

kde m a m_0 sú hmotnosti rozpustenej látky a rozpúšťadla v roztoku a M a M_0 hmotnosti ich grammolekúl.

So znížením napätia nasýtených pár nad roztokom neprechavej zlúčeniny súvisí zvýšenie bodu varu takéhoto roztoku aj zníženie bodu jeho tuhnutia. Vzorec (1) môžeme totiž písať aj v tvare $p = (1 - \nu) p_0$, podľa ktorého



Obr. 14.6

pri určitom zložení roztoku napätie p nasýtených pár nad ním je pri každej teplote rovnakým dielom napätia p_0 nasýtených pár nad čistým rozpúšťadlom pri tejto teplote (obr. 14.6). Nasýtené pary nad roztokom neprechavej látky dosahujú preto určitý tlak až pri vyššej teplote než nasýtené pary čistého rozpúšťadla. Bod varu roztoku je zvýšený (bod 2 na obr. 14.6). Z podobných, z obr. 14.6 bezprostredne zrejmých príčin je bod tuhnutia t_m roztoku znížený. Zvýšenie bodu varu roztoku a zníženie bodu jeho tuhnutia v závislosti od jeho koncentrácie odvodíme v čl. 14.5.

14.4. Osmotický tlak. Z pokusov vyplýva, že sa čisté kvapaliny a roztoky zmiešavajú i vtedy, keď sú oddelené pórovitými stenami (pergamenovým papierom, vypálenou hlinenou doskou bez glazúry a pod.). Príčinou tohto