

rec (b) bol správny pri každom tlaku, čím, pravda, činiteľ  $k'_0$  sa stáva funkciou aj tlaku. Zo vzorca (b), ktorý môžeme písať aj v tvare  $g_0 = RT \ln k'_0(1 - \nu)$ , vyplýva:

$$\frac{\partial g_0}{\partial \nu} = -RT \frac{1}{1 - \nu} \quad (c)$$

Keď dosadíme tento výsledok do rovnice (a), dostávame:

$$\frac{RT}{1 - \nu} d\nu = v_0 dp$$

kde — podľa odvodenia rovnice (1) —  $p$  značí, pravda, už opäť tlak, pod ktorým sa nachodí roztok, ktorý je prostredníctvom polopriepustnej blany v rovnováhe s čistým rozpúšťadlom. Integrovaním tejto rovnice dostávame:

$$\int_0^{\nu} \frac{RT}{1 - \nu} d\nu = \int_{p_0}^p v_0 dp$$

V zriedených roztokoch parciálny molárny objem rozpúšťadla  $v_0$  môžeme pokladať za konštantný. Osmotický tlak ideálnych zriedených roztokov je teda približne

$$\begin{aligned} \pi = p - p_0 &= \frac{1}{v_0} \int_0^{\nu} \frac{RT}{1 - \nu} d\nu = -\frac{RT}{v_0} \ln(1 - \nu) = \\ &= -\frac{RT}{v_0} \ln \frac{n_0}{n + n_0} = \frac{RT}{v_0} \ln \left( 1 + \frac{n}{n_0} \right) \doteq \frac{nRT}{n_0 v_0} \doteq \frac{n}{V} RT = cRT \end{aligned} \quad (1)$$

lebo súčin  $n_0 v_0$  pri zriedených roztokoch sa prakticky rovná objemu roztoku.

Roztoky tzv. *elektrolytov*, t. j. látok, ktoré tvoria roztoky elektricky vodivé, javia osmotický tlak vždy väčší než podľa van't Hoffovho zákona. V zhode s tým vyznačujú sa tiež vždy väčším znížením napätia nasýtených pár než podľa Raoultovho zákona. Aj zvýšenie bodu varu a zníženie bodu mrazu pri takýchto roztokoch je väčšie než pri roztokoch elektricky nevodivých. Príčinou toho je tzv. elektrolytická disociácia molekúl elektrolytov; vzniknuté ióny účinkujú ako samostatné molekuly, čím sa efektívna molárna koncentrácia roztoku stáva väčšou.

**14.5. Závislosť bodu varu a mrazu roztoku od jeho koncentrácie.** Keď je roztok v rovnováhe s pevnou fázou rozpúšťadla (napr. vodný roztok s čistým ľadom), termodynamické potenciály rozpúšťadla v pevnej fáze  $g_0^*$  a v roztoku  $g_0$ ,

sú rovnako veľké. Súčasné zmeny teploty a zloženia roztoku aj za konštantného tlaku môžu byť také, že sa tým rovnováha medzi roztokom a pevnou fázou rozpúšťadla neporuší. V tom prípade  $dg_0^* = dg_0$ , alebo

$$\left(\frac{\partial g_0^*}{\partial T}\right)_p dT = \left(\frac{\partial g_0}{\partial T}\right)_{p,r} dT + \left(\frac{\partial g_0}{\partial v}\right)_{p,T} dv$$

Avšak  $\left(\frac{\partial g_i}{\partial T}\right)_{p,v_i} = -s_i$  [pozri vzorec (12.17.3) na str. 454], pričom  $s_i$  značí parciálnu molárnu entropiu  $i$ -tej zložky homogénnej zmesi. Predchádzajúcu rovnicu možno preto písať aj takto:

$$(s_0 - s_0^*) dT = \frac{\partial g_0}{\partial v} dv$$

alebo, keď použijeme aj rovnicu (c) z predchádzajúceho článku.

$$\frac{L}{T} dT = -\frac{RT}{1-v} dv$$

kde  $L$  je molekulové teplo topenia pevnej fázy čistého rozpúšťadla. Zo vzťahu  $v = \frac{n}{n_0 + n}$  vyplýva, že  $1-v = \frac{n_0}{n_0 + n}$  a  $dv = -\frac{n_0 dn}{(n_0 + n)^2}$ . Preto je tiež

$$\frac{L}{T} dT = -RT \frac{n_0 + n}{n_0} \cdot \frac{n_0 dn}{(n_0 + n)^2} = -RT \frac{dn}{n_0 + n}$$

alebo, v prípade roztoku veľmi zriedeného,

$$-\frac{dT}{dn} = \frac{RT^2}{n_0 L} = \frac{RT^2}{n_0 M_0 l}$$

kde  $l$  je skupenské teplo topenia rozpúšťadla vzťahujúce sa na množstvo jednotkovej hmotnosti a  $M_0$  hmotnosť jeho grammolekuly. Poslednú rovnicu môžeme ešte upraviť znásobením rovnice objemom roztoku  $V$ , t.j. delením zlomkom  $\frac{1}{V}$ .

Dostávame takto:

$$-\frac{dT}{dc} = \frac{RT^2}{s_0 l} \quad (1)$$

lebo  $n_0 M_0$  je celá hmotnosť nekonečne zriedeného roztoku, takže  $s_0 = n_0 M_0 / V$  je merná hmotnosť čistého rozpúšťadla.

Podobným spôsobom by sme mohli odvodiť vzorec vyjadrujúci závislosť bodu varu roztoku od jeho koncentrácie.

$$\frac{dT}{dc} = \frac{RT^2}{s_0 l} \quad (2)$$

v ktorom, pravda,  $l$  značí skupenské teplo a  $T$  absolútnu teplotu varu čistého rozpúšťadla, zatiaľ čo vo vzorci (1) tieto písmená označujú skupenské teplo a absolútnu teplotu topenia čistého rozpúšťadla. Veličiny

$$K = \frac{RT^2}{s_0 l_t} \quad \text{a} \quad E = \frac{RT^2}{s_0 l_r} \quad (3)$$

rovnajúce sa pravým stranám rovníc (1) a (2), volajú sa *kryoskopická* a *ebulioskopická konštanta* daného rozpúšťadla. Číselne sa rovnajú zníženiu bodu mrazu, resp. zvýšeniu bodu varu, roztoku s jednotkovou molárnou koncentráciou.

**Príklad 1.** Vypočítame kryoskopickú konštantu vody. V chemickej praxi sa koncentrácia roztokov obyčajne udáva počtom grammolekúl v 1 litri roztoku. Keď chceme, aby aj v rovniciach (1) a (2) koncentrácia roztoku mala ten význam, pod mernou hmotnosťou  $s_0$  čistého rozpúšťadla v týchto rovniciach, a teda aj vo vzorecoch (3), musíme potom rozumieť hmotnosť 1 litra čistého rozpúšťadla. Pre kryoskopickú konštantu vody v tom prípade dostávame ( $l = 79,7 \text{ cal/g}$ ):

$$K = \frac{RT^2}{s_0 l} = \frac{1,98 \text{ cal/deg} \cdot 273^2 \text{ deg}^2}{1\,000 \text{ g/liter} \cdot 79,8 \text{ cal/g}} = 1,86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{liter}$$

Podobným výpočtom pre ebulioskopickú konštantu vody ( $l = 538,7 \text{ cal/g}$ ) by sme dostali:  $E = 0,52 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{liter}$ .

Na zníženie bodu mrazu a na zvýšenie bodu varu roztokov sú založené dôležité a pomerne veľmi presné metódy (*kryoskopická* a *ebulioskopická*) určovania molekulových váh rozpustných látok. Pre tento účel rovnice (1) a (2) môžeme upraviť na tvar

$$-(\Delta T)_m = Kc = K \frac{n}{V} = K \frac{m}{MV}$$

$$(\Delta T)_r = Ec = E \frac{n}{V} = E \frac{m}{MV}$$

Pre výpočet molekulových hmotností máme teda vzorec:

$$M = \frac{Km}{-V \cdot (\Delta T)_m} \quad \text{a} \quad M = \frac{Em}{V \cdot (\Delta T)_r} \quad (4)$$

v ktorých  $m$  je hmotnosť skúmanej zlúčeniny prítomná v objeme  $V$  roztoku.

**14.6. Tuhnutie roztokov a zliatin.** Keď roztok dvoch kvapalín, roztopenú zmes dvoch látok pevných, napríklad taveninu dvoch kovov, alebo roztok pevnej látky v kvapaline ochladzujeme za stáleho tlaku, pri dostatočne nízkej