

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

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:

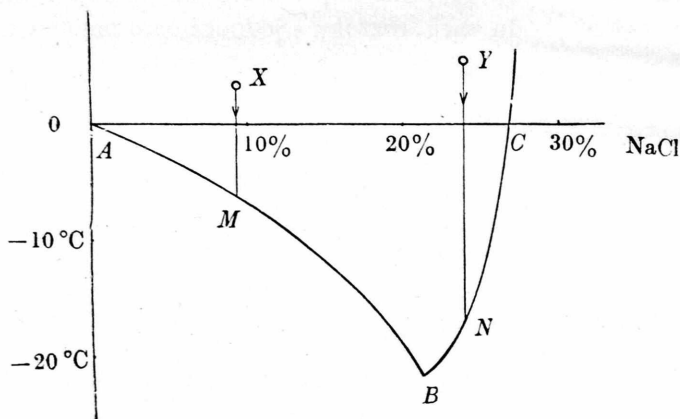
$$M = \frac{Km}{-V \cdot (\Delta T)_m} \quad \text{a} \quad M = \frac{Em}{V \cdot (\Delta T)_r} \quad (4)$$

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

teplote začne sa z roztoku (taveniny) vylučovať pevné skupenstvo tej zložky, ktorej je v homogénnej kvapalnej zmesi pomerne viac. Takáto zmes dvoch látok predstavuje sústavu s tromi stupňami voľnosti, ktorá teda pri danom zložení a tlaku môže mať teplotu v určitých hraniciach ešte ľubovoľnú. Keď je však už v rovnováhe s vylúčenou pevnou fázou niektorej svojej zložky, predstavuje s ňou sústavu už len s dvoma stupňami voľnosti; tlakom a zložením kvapalnej fázy je už určená teplota vylučovania jej zložky v pevnom skupenstve, alebo tlakom a teplotou je určené zloženie kvapalnej fázy.

Ako príklad majme na prvom mieste na mysli roztok pevnej látky, napríklad kuchynskej soli (NaCl) vo vode. Stav takéhoto roztoku pri danom tlaku je úplne určený bodom v diagrame, v ktorom jeho súradnice značia koncentrá-



Obr. 14.8

ciu roztoku a teplotu (obr. 14.8). Keď ochladzujeme zriedený roztok, ktorého začiatkový stav je určený bodom X , pri teplote tuhnutia roztoku určenej bodom M začne sa z roztoku vylučovať najprv len pevná fáza rozpúšťadla, v našom prípade čistý ľad. Tým sa však roztok stáva koncentrovanejším, teplota jeho tuhnutia klesá pozdĺž čiary tuhnutia AMB , až nakoniec je roztok nasýtený (stav B). Ďalším odoberaním tepla teplota sa už neznižuje. Z roztoku sa súčasne vylučuje pevná fáza rozpúšťadla aj rozpustenej látky v stálom pomere. Takto vznikajúca pevná látka sa volá *kryohydrát* a príslušná teplota sa nazýva teplota *kryohydratická* alebo *eutektická*. Kryohydrát sa topí a tuhne za daného tlaku pri konštantnej teplote, ako keby to bola zlúčenina. Mikroskopický rozbor však ukazuje, že je to látka rôznorodá (zmes rôznych kryštálov). V prípade vody a NaCl kryohydrát sa skladá z kryštálov ľadu a NaCl. $2 \text{ H}_2\text{O}$; eutektická teplota je $-21,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

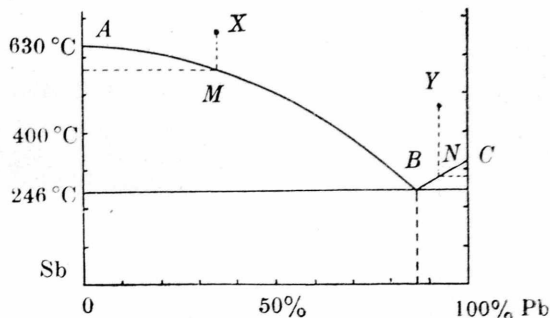
Keď však ochladzujeme roztok, ktorého začiatkový stav je určený na obr. 14.8 napríklad bodom Y , ktorý teda obsahuje pomerne viac rozpustenej

látky, než jej je v kryohydráte, pri dostatočne nízkej teplote, na obr. 14.8 určenej bodom *N*, roztok sa stane najprv nasýteným a pri ďalšom odoberaní tepla začne sa z neho vylučovať pevná fáza rozpustenej látky, v našom prípade $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Súčasne sa teplota znižuje pozdĺž čiary nasýtenosti *CNB*, až sa dospeje k eutektickému bodu *B*, pri ktorom sa z roztoku vylučuje opäť kryohydrát.

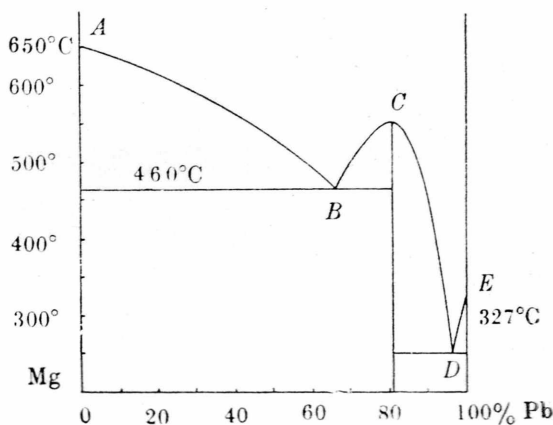
Roztok alebo tavenina v rovnováhe s pevnými fázami obidvoch svojich zložiek predstavuje spolu s nimi sústavu, ktorej stupeň voľnosti je už len $v = k + + 2 - f = 2 + 2 - 3 = 1$. Ľubovoľne voliteľným tlakom je určená eutektická teplota aj zloženie všetkých fáz. Hodnoty tieto nie sú teda pri danej dvojici látok jedine možné, ale sú závislé od tlaku.

Kryohydratické teploty vodných roztokov ležia obyčajne hlboko pod 0°C , čo umožňuje pripravovať pomocou nich chladivé zmesi. Keď zmiešame kuchynskú soľ a sneh (alebo jemne roztlčený ľad) v pomere 1 : 3, niečo soli sa rozpustí vo vlhkosti na povrchu ľadu. Tým vznikne sústava s dvoma komponentami (NaCl a H_2O) o 3 fázach (soľ, ľad a vodný roztok), ktorej stupeň

voľnosti je len 1, teda rovnako veľký ako stupeň voľnosti eutektickej zmesi. To značí, že za daného tlaku a pri danej teplote táto sústava nie je v rovnováhe. Ľad sa začne preto topiť a jeho teplota aj teplota jeho okolia — v dôsledku spotreby skupenského tepla topenia — znižovať. Vo vznikajúcej vode sa rozpustí ďalšie množstvo soli tiež za spotreby tepla, čo všetko sa deje tak dlho, kým teplota zmesi neklesne na eutektickú. — Inou účinnou chladivou zmesou je zmes dvoch váhových dielov kryštalovaného chloridu vápenatého $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a jedného dielu snehu. Eutektická teplota tejto sústavy je -55°C .



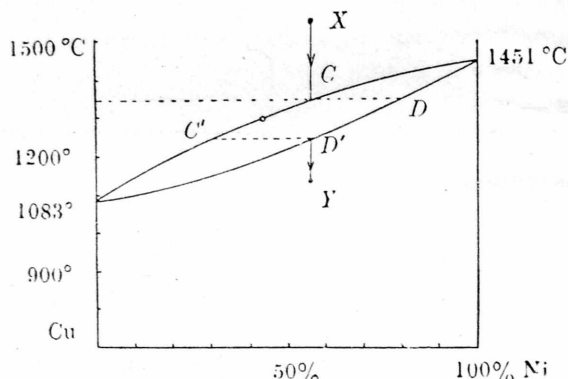
Obr. 14.9



Obr. 14.10

Tuhnutie roztopených zliatin prebieha rôzne podľa toho, či obidve zložky homogénnej kvapalnej fázy sú ochotné tvoriť pevný roztok, zlúčeninu, alebo nie sú schopné vytvoriť homogénnu pevnú zmes (roztok). *Obr. 14.9* predstavuje diagram tuhnutia sústavy kovov Sb—Pb, ktoré sa z kvapalnej fázy vylučujú oba v čistom stave. Na *obr. 14.10* je diagram tuhnutia sústavy dvoch kovov Mg—Pb, ktoré tvoria zlúčeninu PbMg. Takáto sústava má dva eutektické body, na *obr. 14.10* sú to body *B* a *D*.

Konečne *obr. 14.11* predstavuje diagram tuhnutia zliatiny kovov Cu a Ni,



Obr. 14.11

ktoré tvoria pevný roztok (zmesné kryštály) v každom pomere. Keď začneme ochladzovať taveninu, ktorej stav je na tomto diagrame určený bodom *X*, začne tavenina tuhnúť pri teplote *t* (stav *C*). Vznikajúca pevná fáza má však iné zloženie, ktoré je určené bodom *D*. Diagram sa preto skladá z dvoch čiar, z ktorých horná udáva teplotu tuhnutia kvapalnej zliatiny v závislosti od jej zloženia a čiara dolná teplotu topenia zmesných kryštálov v závislosti od zloženia pevnej fázy. Ohrievaním pevnej fázy so zložením určeným bodom *Y* pri teplote určenej bodom *D'* vzniká kvapalná fáza so zložením určeným bodom *C'*.

Existencia eutektických zmesí umožňuje z dvoch alebo aj z väčšieho počtu kovov zhotoviť zliatiny s veľmi nízkou teplotou topenia. Tzv. *klampiarska spájka* (36 % Pb a 64 % Sn) topí sa pri teplote 181 °C, *Woodov kov* (50,1 % Bi, 24,9 % Pb, 14,2 % Sn a 10,8 % Cd) pri teplote 65,5 °C.