

SLOVENSKÁ VYSOKÁ ŠKOLA TECHNICKÁ V BRATISLAVE

STROJNICKA FAKULTA

Doc. Ing. F. Michalička - Doc. Ing. A. Molnár, CSc.

APLIKOVANÁ FYZIKÁLNA CHÉMIA

1988

© Doc. Ing. František Michalička, Doc. Ing. Alexander Molnár, CSc.

Lektori: Prof. Ing. František Rendoš, CSc.
RNDr. Antonín Řežábek

Vydala Slovenská vysoká škola technická v Bratislave v Edičnom stredisku SVŠT, Bratislava, Gottwaldovo nám. 17.

Za odbornú a ideologickú náplň tohto vydania zodpovedá doc. Ing. Karol Jelemský, CSc., vedúci Katedry chemických strojov a zariadení.

Schválil rektor Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave dňa 16.2. 1982, č. 3335/82 ako skriptá pre Strojnícku fakultu, študijný odbor: Stroje a zariadenia pre chemický, potravinársky a spotrebný priemysel.

Predslov

Skriptum Aplikovaná fyzikálna chémia je určené pre poslucháčov Strojníckej fakulty SVŠT v Bratislave so študijným odborom Stroje a zariadenia pre chemický, potravinársky a spotrebný priemysel.

Predmet Aplikovaná fyzikálna chémia má za cieľ poskytnúť poslucháčom informácie potrebné na pochopenie zákonitostí fyzikálnych a chemických dejov vyskytujúcich sa v chemickej a potravinárskej výrobe, ktoré sa pohybujú v oblasti medzi klasickým strojným inžinierstvom a chémiou. Poznanie týchto zákonitostí uľahčuje spoluprácu medzi strojárrom a chemikom v priemyselnej praxi.

V predmete sa kladie dôraz najmä na chemickú termodynamiku, ktorá poskytuje inžinierom dve dôležité informácie o dejoch. Prvá informuje o maximálne možnej zmene východiskových látok v sústave, t.j. poskytuje údaje o termodynamickej rovnováhe fyzikálnych a chemických dejov. Druhá informácia poskytuje údaje o energii, ktorú treba vynaložiť, aby sa za daných podmienok sledovaný dej uskutočnil v požadovanom rozsahu. Chemická termodynamika sa zaoberá vzájomnými premenami jednotlivých foriem energie, smerom fyzikálnych a chemických dejov a rovnováhou. Z tohto hľadiska sú opísané termodynamické vlastnosti a stavové správanie sa viacčložkových a viacfázových sústav, ktoré sú teoretickým základom pre navrhovanie jednotkových zariadení, ako sú napr. odparky a odparovacie stanice, destilačné a rektifikačné kolóny, extraktory, absorpčné a desorpčné kolóny, kryštalizátory, sušiarne a pod.

Obsah predmetu nadväzuje na predmety spoločného štúdia, a to na Fyziku a Termomechaniku. Z tohto dôvodu sa autori nezaoberajú podrobným výkladom základov termodynamiky, ale len ich aplikáciou, a to najmä na deje, v ktorých nastáva výmena látky medzi fázami a chemické premeny pri chemických reakciách. Vzhľadom na to, že v predmetoch spoločného štúdia nie je zaradený predmet Chémia, určitý priestor v skripte sa venuje otázkam základných pojmov, klasifikácii sústav, ako aj aplikácii zákona zachovania hmotnosti pre fyzikálne a chemické deje.

Aplikovaná fyzikálna chémia je základom pre štúdium ďalších predmetov študijného odboru, najmä však pre tepelné a difúzne pochody, priemyselnú a potravinársku chémiu, výrobné linky chemického, potravinárskeho a spotrebného priemyslu, chemické reaktory a bioreaktory a pre predmety vybrané state chemické a potravinárske.

Aj keď strojný inžinier sám nenavrhuje chemickú, prípadne potravinársku výrobnú technológiu, musí rozumieť dejom, ktoré sa v tomto zariadení uskutočňujú, aby sa mohol aktívne zúčastniť na tvorbe, chode a údržbe strojového zariadenia. V tomto smere považujeme štúdium aplikovanej fyzikálnej chémie za vhodné a užitočné.

Bratislava, október 1983

Autori

1. Základné pojmy

Predtým ako sa začneme systematicky zaoberať jednotlivými časťami aplikovanej fyzikálnej chémie, musíme si vyjasniť základné pojmy, s ktorými budeme pracovať v celom predmete, ako aj v nadväzujúcich predmetoch študijného odboru.

1.1 HMOTA

Úlohou prírodných vied, medzi ktoré patrí aj fyzikálna chémia, je poznanie zákonitostí hmotného sveta. Najzákladnejším pojmom je hmota. Dnes pod pojmom hmota rozumieme najzákladnejší filozofický pojem - filozofickú kategóriu - na označenie objektívnej reality nezávislej od ľudského vedomia, ktorá je nezniteľná a nestvoriteľná.

Hmota môže existovať v dvoch známych formách, navzájom nerozlučne spojených, a to vo forme látky alebo vo forme poľa.

Látka je forma hmoty, ktorej pokojová hmotnosť má konečnú hodnotu. Elementárne častice látky - molekuly, atómy, elektróny atď. môžu existovať v relatívnom pokoji. Hmota vo forme poľa (fotóny, elektromagnetické žiarenie) nemôže byť v relatívnom pokoji, prípadne jej pokojová hmotnosť je nulová. Obidve formy hmoty sa môžu relatívne meniť jedna na druhú (napr. pozitrony a elektróny na fotóny a naopak).

Vlastnosti systémov, ktoré hmota vytvára sa neustále menia vo vzájomnej súvislosti s okolitým prostredím. Túto neustálu zmenu podmieňuje pohyb ako najdôležitejšia a neoddeliteľná vlastnosť hmoty. S pohybom bezprostredne súvisia jeho kvantitatívne miery, a to predovšetkým hmotnosť a energia.

Hmotnosť a energia charakterizuje každý hmotný objekt či už vo forme látky, alebo vo forme poľa. Hmotnosť vyjadruje zotrvačnú vlastnosť hmoty a energia vyjadruje schopnosť hmoty konať prácu. Pri rozbere jednotlivých javov sa hmota charakterizuje jej ďalšími číselne vyjadriteľnými vlastnosťami - kvantitami, ktoré sa nazývajú fyzikálne veličiny, ako napr. hybnosť, elektrický náboj, magnetický moment a pod.

Vzájomný vzťah medzi fyzikálnymi veličinami vyjadrujú fyzikálne a fyzikálno-chemické rovnice. Keďže sa v týchto rovniciach nikdy nevyskytuje hmota ako taká, ale iba jej jednotlivé kvantitatívne vlastnosti, netreba okrem filozofickej definície zavádzať osobitnú fyzikálnu definíciu hmoty.

Z hmotných telies zaujímajú zvláštne postavenie základné častice, z ktorých sú vybudované všetky telesá. Rôzny spôsob usporiadania a vzájomného silového pôsobenia základných častíc v telesách určuje týmto telesám rôzne vlastnosti, ktorých úplný súhrn (okrem tvaru a veľkosti telesa) tvorí obsah pojmu látka. Ak si teda nevšíame tvar a veľkosť telies, potom pozeráme na teleso ako na látku, z ktorej je vybudované. Jednotlivé látky sa od seba líšia súhrnom svojich vlastností, t.j. kvalitou. Termín látka sa bažne často nesprávne nahrádza termínom "hmota", napr. plastické hmoty, skupenské stavy hmoty atď. Vo všetkých týchto prípadoch sa má správne hovoriť o látke.

Látky, ktoré fyzikálnymi metódami už nemožno ďalej deliť, sú chemické indivíduá. Chemické indivíduá majú pre ne charakteristické a za rovnakých podmienok stále fyzikálne a chemické vlastnosti, podľa ktorých sa dajú tiež dané chemické indivíduá určiť. Chemické indivíduá, ktoré možno chemickými metódami rozložiť na niekoľko indivíduí, nazývame zlúčeninami. Chemické indivíduá, ktoré ani chemickými metódami nemožno rozdeliť na jednoduchšie, nazývame prvkami. Najmenšie častice zlúčenín a prvkov sú molekuly. Molekuly daného chemického indivídua sú zostavené z jednoduchších častíc - z atómov prvkov, pričom táto vnútorná stavba molekúl je určujúca pre chemické vlastnosti a väčšinu fyzikálnych vlastností látky.

1.2 ATÓMOVÁ HMOTNOSŤ, POMERNÁ ATÓMOVÁ A POMERNÁ MOLEKULOVÁ HMOTNOSŤ

Atómová hmotnosť $m(i)$ je daná strednou hodnotou hmotnosti atómov v prírodnej zmesi izotopov daného prvku. Atómová hmotnosť prvku má všeobecne veľmi malú hodnotu, preto sa na výpočet atómových hmotností zvolila vedľajšia jednotka hmotnosti atómová hmotnostná jednotka u , ktorá je približne

$$1 u = 1,660 53 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad (1.2-1)$$

Atómová hmotnosť prvku vyjadruje jeho skutočnú hmotnosť v hmotnostných jednotkách u . Strednú hodnotu hmotnosti atómov určitého prvku označíme $m(i)$ a hmotnosť izotopu určitého prvku označujeme $m(\overset{A}{Z}i)$, napr. hmotnosť atómu uhlíka je

$$m(\text{C}) = 12,011\ 5\ \text{u} \quad (1.2-2)$$

ale hmotnosť izotopu uhlíka $^{12}_6\text{C}$ - nuklidová hmotnosť je

$$m(^{12}_6\text{C}) = 12,000\ 00\ \text{u} \quad (1.2-3)$$

Pri praktických výpočtoch nie je účelné počítať s hmotnostnou jednotkou. V numerických riešeniach sa používa jej číselná hodnota, ktorá je číselnou hodnotou mólovej hmotnosti príslušného prvku.

Pomerná atómová hmotnosť prvku je pomerné nepomenované číslo, udávajúce koľkokrát je priemerná hmotnosť atómu prirodzenej izotopickej zmesi určovaného prvku väčšia, ako je 1/12 hmotnosti atómu izotopu uhlíka $^{12}_6\text{C}$. Výraz

$$m_{\text{u}} = \frac{1}{12} m(^{12}_6\text{C}) = 1\ \text{u} \quad (1.2-4)$$

sa nazýva atómová hmotnostná konštanta.

Pomerná atómová hmotnosť prvku $A_{\text{r}}(i)$ je číselná hodnota hmotnosti atómov vyjadrenej v atómových hmotnostných jednotkách u. Hodnoty pomerných atómových hmotností prvkov - bezrozmerné čísla - sú uvedené v periodickej tabuľke prvkov, napr. pomerné atómové hmotnosti vodíka a kyslíka sú nasledujúce

$$A_{\text{r}}(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{m_{\text{u}}} = \frac{1,007\ 92\ \text{u}}{1\ \text{u}} = 1,007\ 92 \quad (1.2-5)$$

$$A_{\text{r}}(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{m_{\text{u}}} = \frac{15,999\ 4\ \text{u}}{1\ \text{u}} = 15,999\ 4 \quad (1.2-6)$$

Pomerná molekulová hmotnosť je pomerné nepomenované číslo udávajúce koľkokrát je hmotnosť molekuly uvažovanej zlúčeniny väčšia ako 1/12 hmotnosti atómu izotopu $^{12}_6\text{C}$. Ak je známy druh a počet atómov, z ktorých sa daná molekula skladá, potom pomerná molekulová hmotnosť sa dá vypočítať zo súčtu pomerných atómových hmotností všetkých atómov v molekule.

1.3 LÁTKOVÉ MNOŽSTVO

Pri chemických reakciách molekuly vzájomne reagujú v určitých jednoduchých pomeroch celých malých čísel bez ohľadu na hmotnosť jednotlivých molekúl. Pre praktické potreby je preto užitočná znalosť kvantitatívnej miery množstva

molekul. Určovanie skutočného počtu molekúl je nepraktické, lebo v makroskopických sústavách by to znamenalo používať obrovské čísla. Tak vznikla potreba zavedenia novej fyzikálnej veličiny vyjadrujúcej počet častíc. Táto veličina sa nazýva látkové množstvo a je jednou zo základných veličín medzinárodnej sústavy SI. Jednotkou v SI sústave pre túto veličinu je mol. 1 mol je látkové množstvo predstavované sústavou, ktorá obsahuje práve toľko elementárnych jedincov (entít), koľko je uhlíkových atómov v presne 12 g $^{12}_6\text{C}$. Pri tom však treba špecifikovať o aké elementárne jedince v danom prípade ide; môžu to byť atómy, molekuly, ióny, elektróny, fotóny a pod. Podľa doterajších meraní je v 12 g $^{12}_6\text{C}$ $6,022\ 5 \cdot 10^{23}$ atómov.

Konštanta, ktorá vyjadruje, že na látkové množstvo rovné 1 mol pripadá práve tento počet daných elementárnych jednotiek, sa nazýva Avogadrova konštanta a má hodnotu

$$N_A = 6,022\ 5 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (1.3-1)$$

Mól teda predstavuje určitý počet častíc zvolený tak, aby hmotnosť 1 mólu v gramoch sa číselne rovnala pomernej molekulovej, prípadne pomernej atómovej hmotnosti uvažovanej látky. Veličiny vzťahujúce sa na látkové množstvo sa nazývajú mólové, napr. mólový objem, mólový zlomok a pod.

Fyzikálnu veličinu látkové množstvo treba rozlišovať od pojmu "množstvo látky". Množstvo látky uvažujeme v prvom rade v širšom, všeobecne platnom vžitom význame tak, ako sa v bežnej reči používa. Množstvo látky v sústave možno vyjadriť rôznymi veličinami ako hmotnosť, objem a pod.

Látkové množstvo sa prepočítava na hmotnosť látky a opačne pomocou mólovej hmotnosti, ktorá ako vystihuje samotný názov tejto veličiny, udáva hmotnosť 1 mólu v gramoch alebo hmotnosť 1 kilomólu v kilogramoch. Ako vyplýva z definície mólu číselne sa rovná pomernej molekulovej hmotnosti. Mólová hmotnosť je ľahko dostupná odvodená veličina. Jej rozmer v sústave jednotiek SI (vzťah k základným jednotkám SI) je $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Mólovú hmotnosť budeme označovať takto

$$M_i = A_r(i) \text{ kg} \cdot \text{kmol}^{-1} = A_r(i) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Do fyzikálnych rovníc musíme dosadzovať za mólovú hmotnosť $A_r(i) \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, aby sa zachovala dokonalá sústava jednotiek (tvoria ju len základné a odvodené jednotky). Treba zdôrazniť, že mólová hmotnosť je intenzitná veličina a látková vlastnosť, ktorá charakterizuje uvažovanú látku bez ohľadu na jej množstvo a stav. Pre ilustráciu uvádzame nasledujúce príklady:

Jeden mol síry - S - predstavuje $6,022\ 5 \cdot 10^{23}$ atómov síry a má hmotnosť 32,064 g. Jeden mol kyseliny sírovej - H_2SO_4 - predstavuje $6,022\ 5 \cdot 10^{23}$ molekúl H_2SO_4 a má hmotnosť 98,077 54 g.

Medzi látkovým množstvom n_i , hmotnosťou m_i a mólovou hmotnosťou M_i danej látky i platí vzťah

$$m_i = n_i \cdot M_i \quad (1.3-2)$$

Keď danú látku predstavuje zmes chemických individuí so známymi mólovými hmotnosťami, potom priemernú mólovú hmotnosť zmesi vypočítame zo vzťahu

$$\bar{M} = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i n_i} = \frac{1}{\sum_i \frac{c_i^m}{M_i}} \quad (1.3-3)$$

alebo zo vzťahu

$$\bar{M} = \sum_i c_i^n M_i \quad (1.3-4)$$

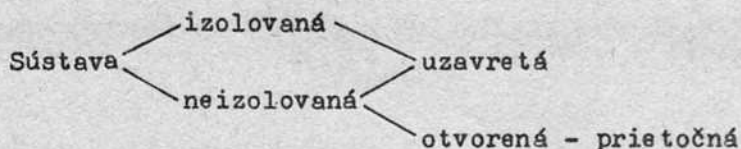
kde c_i^m, c_i^n je hmotnostný prípadne mólový zlomok zložky i v zmesi.

1.4 SÚSTAVA - SYSTÉM

Pri riešení úloh v chemickom inžinierstve a v chemickom strojárstve sa stretávame s problémom zostrojenia názorného modelu daného procesu, prípadne súboru dejov odohrávajúcich sa v nejakom zariadení, alebo uskutočnených len v abstraktnej predstave. Pri takejto analýze treba definovať základné pojmy o konkrétnych hmotných objektoch, o ich stavoch a o všeobecnom charaktere prebiehajúcich dejov.

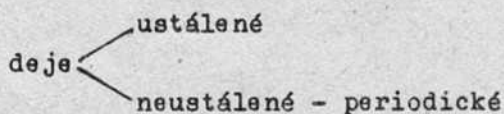
Základným pojmom v tejto oblasti je sústava - systém. Pod sústavou rozumieme ohraničený reálny priestor, ktorého hranice a vlastnosti hraníc poznáme. Ostatný priestor mimo hraníc nazývame okolie. Treba si uvedomiť, že univerzálny model sústavy, v ktorom sa môžu uskutočňovať veľmi rozmanité fyzikálne a chemické deje nemožno zvoliť. Zvolený model sústavy je vždy určitá abstrakcia reálnej sústavy. Voľba závisí od mnohých činiteľov, z ktorých najhlavnejší je zámer úlohy, ktorý mienime riešiť - sledovať, ako aj hĺbka a šírka našich vedomostí o dejoch a pochodoch, ktoré prebiehajú v sústave. Ak je našim zámerom len bilancia hmotnosti a energie, potom možno zvoliť jednoduchý model sústavy. Sústavu značíme symbolicky geometricky uzavretou plochou, napr. kruhom alebo obdĺžnikom a jednotlivé prúdy látok alebo tepla a práce značíme úsečkami s vyznačením smeru alebo toku výmeny.

Sústavy sa rozlišujú podľa rôznych hľadísk, napr. podľa veľkosti, tvaru a vlastností hraníc. Z hľadiska bilancovania sú dôležité vlastnosti hranice, z ktorých niektoré možno zovšeobecniť. Z tohto hľadiska sa sústavy rozdeľujú nasledovne:



Izolované sústavy sú také, v ktorých sa cez hranice sústavy nevymieňa hmotnosť a energia. V neizolovaných sústavách sa cez hranice sústavy môže vymieňať hmotnosť aj energia. V uzavretých sústavách sa cez hranice sústavy nevymieňa hmotnosť, ale môže sa vymieňať energia. V otvorených sústavách sa medzi sústavou a okolím vymieňa hmotnosť, teda aj energia, alebo cez otvory v hranici sústavy prechádzajú prúdy látok, ktoré predstavujú vždy tok hmotnosti a energie. Okrem toho sa môže vymieňať s okolím cez hranicu energia aj vo forme tepla a práce. Prietočná sústava je taká, v ktorej cez hranice sústavy neustále preteká látka v jednom alebo vo viacerých prúdoch.

V sústavách, ktoré nie sú v rovnováhe, sa môžu pôsobením hnacích síl meniť stavy. Tieto zmeny nastávajú vždy v čase a označujeme ich ako deje. Z hľadiska závislosti dejov od času a miesta rozlišujeme



Pri ustálených dejoch je stav v určitých miestach sústavy stály a nezávisí od času. Príkladom môže byť práca parnej turbíny, v ktorej je za ustálených podmienok v každom mieste a čase nepremenný stav, t.j. teplota, tlak, prietok pary, obvodová rýchlosť lopatiek, atď. Pri neustálených dejoch sa stav v určitom mieste mení s časom. Takýto dej je napr. výtok kvapaliny z nádoby. Keď sa v určitých časových intervaloch opakujú rovnaké stavy sústavy, potom hovoríme o periodickom deji. Takýto dej je napr. práca piestového čerpadla.

V otvorených a prietočných sústavách vyznačujeme jednotlivé látkové prípadne energetické prúdy, ktoré vstupujú alebo vystupujú zo sústavy. Na rozdiel od niektorých technických odborov, v ktorých sústavu tvorí spravidla len jedna látka (vzduch, voda, vodná para a pod.), v oblasti chemického a potravinárskeho priemyslu tvorí spracúvanú sústavu väčšinou zmes látok, pri ktorej nás bude zaujímať jej zloženie a ich správanie sa. Zloženie sústavy posudzujeme z hľadiska kvalitatívneho a kvantitatívneho: ktoré látky obsahuje a v akých množstvách. Ak sa nám podarí všetky látky v sústave definovať ako chemické individuá charakteristickou chemickou značkou alebo chemickým vzorcom, potom ich nazývame zložky sústavy. Sústava "zmes metánu a

vzduchu" pri spaľovaní má zložky: metán (CH_4), kyslík (O_2), dusík (N_2), argón (Ar), vodnú paru (H_2O), kysličník uhličitý (CO_2), atď. Vo všetkých prípadoch sa však takéto presné určenie nepodarí.

Uvažujme napr. vsádzku do vápenky pozostávajúcu z dvoch látok: vápenca a koksu. Prírodný vápenec netvorí len jedna zložka. Obsahuje nielen rad zložiek (uhličitan vápenatý CaCO_3 , uhličitan horečnatý MgCO_3 , niektoré kremičitany a pod.), ale aj niektoré nedefinované prímеси a nečistoty. To isté platí aj o koks, ktorý nie je vytvorený len zo samotného uhlíka, ale aj z prímесí. Obe súčasti vsádzky - vápenec aj koks - musíme označiť iným pojmom ako zložky. Hovoríme im komponenty.

Všeobecne označujeme sústavu, ktorá obsahuje ľubovoľný počet rôznych látok v ľubovoľnom usporiadaní ako zmes. Zmes je každá sústava, ktorú netvorí len jedna zložka. Ak sú všetky látky (zložky alebo komponenty) v zmesi rovnomerne a jemne rozptýlené po celom objeme sústavy, je to tzv. disperzia. Ak sústavu tvorí jemne rozptýlená tuhá látka v kvapaline, hovoríme o suspenzii. Suspenzia je napr. zmes kryštálov a kryštalizačného lúhu, rôzne priemyselné kaly a pod. Ak sústavu tvorí jemne rozptýlená - dispergovaná kvapalina v kvapaline, hovoríme o emulzii. Príkladom emulzie je rozptýlený olej vo vode ako súčasť tzv. rezných kvapalín pri strojovom obrábaní, rozptýlený tuk v mlieku a pod.

Sústavu s dispergovanou tuhou látkou v plynnom disperznom prostredí označujeme ako dym. Pena je sústava, ktorá obsahuje dispergovaný plyn v kvapaline a hmla obsahuje rozptýlenú kvapalinu v plyne.

Ak sú dispergované častice väčšie ako jednoduché molekuly, ale nie sú bežným mikroskopom viditeľné (t.j. obsahujú častice s veľkosťou asi 10^{-9} m až 10^{-6} m), hovoríme takejto disperzii koloidný roztok. Koloidný roztok je napr. mlieko - v podstate jemne rozptýlená bielkovina vo vode. Ak sú dispergovanými časticami molekuly alebo ióny ide o tzv. pravý roztok.

Pojem skupenstvo (tuhé, kvapalné, plynné) je známy. Aké skupenstvo však možno prisúdiť disperziám? Pri nich možno hovoriť len o tzv. skupenskom charaktere. Skupenský charakter sústavy určuje prevládajúce skupenstvo, prípadne hydraulické správanie sa sústavy ako celku. Suspenzia, pri ktorej prevláda skupenstvo kvapalné, ktorá tečie a zaujme tvar nádoby v krátkom čase, má skupenský charakter kvapalný. Suspenzia, pri ktorej prevláda skupenstvo tuhé nad kvapalným, takže aj voľne zachová svoj tvar, má skupenský charakter tuhý a technicky sa označuje ako pasta.

V sústave rozlišujeme aj fázy. Fáza je homogénna, fyzikálne odlišná oblasť vzhľadom na ostatné oblasti, ktorá je od ostatných oblastí oddelená ostrým fázovým rozhraním. Charakteristickým znakom fázy je, že jej vlastnosti sa

menia plynule, zatiaľ čo na fázovom rozhraní medzi fázami sa tieto vlastnosti sústavy menia skokom. V sústave môže byť fáza plynná, kvapalná a tuhá, pričom tuhých a kvapalných fáz môže byť niekoľko.

Zmesi látok posudzujeme aj z hľadiska ich homogenity. Pojem homogenity sám o sebe však nie je jednoznačný. Homogénna (t.j. na všetkých miestach rovnorodá) sústava je taká, pri ktorej na každom mieste druh, rozmer aj pomerne množstvo častíc sú rovnaké. Za homogénnu teda možno označiť dobre premiešanú zmes piesku a cementu alebo vsádzku vápenca a koksu. Za homogénne vo fyzikálnom zmysle však spravidla považujeme len sústavy s mikročasticami (roztoky) alebo koloidy, t.j. keď je v sústave len jedna fáza. V ďalších úlohách budeme predpokladať vždy tento typ homogenity.

Celá sústava sa môže skladať z niekoľkých častí, z ktorých každá je síce homogénna, ale od druhých sa líši svojimi látkovými vlastnosťami. Sústava ako celok nie je homogénna, ale heterogénna. Heterogénna sústava je charakterizovaná prítomnosťou minimálne dvoch alebo viacerých fáz. Treba rozlišovať pojmy fáza a skupenstvo, fáza je užší pojem. Sústava môže byť celá v jednom skupenstve, napr. kvapalnom, a pritom sa skladá z niekoľkých fáz.

1.5 ROZDELENIE FYZIKÁLNYCH VELIČÍN

Budeme pracovať s rôznymi veličinami, ktorými budeme opisovať vlastnosti sústavy, ako aj vzťah medzi sústavou a okolím.

Veličiny opisujúce správanie sa sústavy sú vnútorné a veličiny vyjadrujúce vzťah medzi sústavou a okolím nazývame vonkajšie. Tieto veličiny možno rozdeliť na stavové a procesové. Stavové veličiny určujú stav sústavy, alebo stav danej látky v sústave.

Stavové veličiny môžu byť extenzitné alebo intenzitné. Extenzitné veličiny sú tie, ktorých veľkosť závisí od množstva látky v sústave. Vlastnosti sústavy, ktoré sú vyjadrené extenzitnými veličinami sú aditívne, čo znamená, že hodnota extenzitnej veličiny pre celú sústavu sa rovná súčtu jej hodnôt pre jednotlivé časti sústavy. Intenzitná stavová veličina nezávisí od veľkosti sústavy a možno ju určiť pre každý bod sústavy napr. tlak, teplota, hustota a pod. Intenzitné veličiny nie sú aditívne. Špecifické a teda aj mólové veličiny sú typickými intenzitnými veličinami, napr. špecifická tepelná kapacita, mólová koncentrácia a pod.

Dôležitou vlastnosťou stavových veličín je, že ich zmena nezávisí od cesty, po akej sa zmenili. Diferenciál stavovej funkcie je úplným - totálnym diferenciálom.

Stavové veličiny možno rozdeliť do troch skupín:

- referenčné veličiny (funkcie) ako sú teplota, tlak, objem, entropia a zloženie, možno určiť ich absolútnu hodnotu;
- energetické funkcie ako entalpia, vnútorná energia, polohová energia, voľná energia, voľná entalpia a pod. sú extenzívne. Absolútna hodnota energetických veličín je neznáma. Určuje sa len ich zmena vzhľadom na určitý, ľubovoľne zvolený referenčný stav. Referenčný stav sa určuje referenčnými veličinami;
- odvođené veličiny sú najčastejšie intenzívne a získavajú sa z veličín predchádzajúcich skupín spravidla parciálnou deriváciou. Sú to napr. mólová tepelná kapacita, súčiniteľ objemovej rozťažnosti, reakčná mólová entalpia a pod.

Procesové veličiny charakterizujú dej, ktorý sa uskutočňuje v sústave ako aj medzi sústavou a okolím. Ak medzi sústavou a okolím môže nastávať výmena energie cez hranicu sústavy, musí takáto výmena prebiehať v čase a hovoríme o deji výmeny energie. Premeny rôznych foriem energie sa uskutočňujú dvoma spôsobmi: teplom a prácou. Tieto veličiny sú procesové. Inými typickými procesovými veličinami sú rýchlosť transportu látky, energie, hybnosti, rýchlosť chemických reakcií a pod. Hodnota procesových veličín závisí od cesty (spôsobu zmeny), po ktorej sa príslušný proces uskutočňuje (napr. práca pri vratnom a nevratnom deji), ako aj od podmienok, za ktorých sa dej uskutočňuje. Diferenciál procesovej veličiny nie je úplným (totálnym) diferenciálom. Rozdiel medzi procesovými a stavovými veličinami budeme vidieť najlepšie pri opise chemickej termodynamiky.

1.6 KONCENTRAČNÉ JEDNOTKY

Z kvantitatívneho hľadiska môžeme sústavu charakterizovať dvoma spôsobmi. V prvom prípade udávame množstvo (hmotnosť, objem alebo látkové množstvo) každej látky v sústave, v druhom, častejšom prípade udávame celkové množstvo všetkých látok v sústave a zloženie sústavy. Pod zložením sústavy rozumieme súbor koncentrácií všetkých látok v sústave.

Pojem koncentrácie je neoddeliteľnou súčasťou všetkých výpočtov, ako sú látkové a energetické bilancie, výpočty termodynamických vlastností sústav, atď. Všetky typy koncentrácie možno zahrnúť pod jednu spoločnú definíciu.

Koncentrácia látky v sústave je pomerné množstvo jednej látky (zložky, komponentu a pod.) vzťahované buď k celkovému množstvu všetkých látok v sústave (tzv. koncentrácie celkové, absolútne), alebo len k množstvu niektorých látok v sústave (koncentrácie čiastkové, relatívne).

Celkovú koncentráciu látky i v sústave vypočítame ako podiel

$$c_i = \frac{[\text{množstvo látky } i]}{[\text{množstvo všetkých zložiek } i = 1, 2, 3, \dots, k \text{ v sústave}]} \quad (1.6-1)$$

a čiastkovú koncentráciu látky i ako podiel

$$C_i = \frac{[\text{množstvo látky } i]}{[\text{množstvo niektorých látok v sústave}]} \quad (1.6-2)$$

Celkovú koncentráciu - absolútnu označujeme malými písmenami (c, x, y, a, w a pod.). Koncentrácie čiastkové - relatívne označujeme veľkými písmenami (C, X, Y a pod.). Druh koncentrácie rozlíšime indexom.

Rôzne koncentrácie zložky i v sústave sú v tab. 1.1 a 1.2.

Absolútne koncentrácie

Tabuľka 1.1

Symbol	Definícia	Rozmer	Názov
c_i^m	$= \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{\text{hmotnosť zložky } i}{\text{hmotnosť celej sústavy}}$	[1]	hmotnostný zlomok
c_i^n	$= \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{\text{látkové množstvo zložky } i}{\text{látk.množ. celej sústavy}}$	[1]	mólový zlomok
c_i^v	$= \frac{V_i}{\sum_i V_i} = \frac{\text{objem zložky } i}{\text{objem celej sústavy}}$	[1]	objemový zlomok
c_i^{mV}	$= \frac{m_i}{V} = \frac{\text{hmotnosť zložky } i}{\text{objem celej sústavy}}$	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$	hmotnostná objemová koncentrácia
c_i^{nV} (c_i^M)	$= \frac{n_i}{V} = \frac{\text{látkové množstvo zložky } i}{\text{objem celej zmesi (roztoku)}}$	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right]$	mólová objemová koncentrácia - molarita

Relatívne koncentrácie (vzťahované k zložke S)

Tabuľka 1.2

Symbol	Definícia	Rozmer	Názov
C_{iS}^m	$= \frac{m_i}{m_S} = \frac{\text{hmotnosť zložky } i}{\text{hmotnosť zložky } S}$	[1]	relatívny hmotnostný zlomok
C_{iS}^n	$= \frac{n_i}{n_S} = \frac{\text{látkové množstvo zložky } i}{\text{látkové množstvo zložky } S}$	[1]	relatívny mólový zlomok
C_{iS}^V	$= \frac{V_i}{V_S} = \frac{\text{objem zložky } i}{\text{objem zložky } S}$	[1]	relatívny objemový zlomok
C_{iS}^{mV}	$= \frac{m_i}{V_S} = \frac{\text{hmotnosť zložky } i}{\text{objem zložky } S}$	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]$	relatívna hmotnostná objemová koncentrácia
C_{iS}^{nm} ($C_{iS}^{M'}$)	$= \frac{n_i}{m_S} = \frac{\text{látkové množstvo zložky } i}{\text{hmotnosť zložky } S}$	$\left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right]$	mólová hmotnostná koncentrácia - molalita

Niekoľko poznámok k jednotlivým druhom koncentrácií

V literatúre sa hmotnostný zlomok najčastejšie označuje symbolom $\bar{x}_i, \bar{y}_i, a_i, w_i$ a relatívny hmotnostný zlomok symbolmi \bar{X}_i, \bar{Y}_i a pod. Podobné označenie (bez pruhu) sa používa pre mólové zlomky (x_i, y_i) a pre relatívne mólové zlomky (X_i, Y_i). Ak ide o vyjadrenie zloženia sústavy, ktorá sa skladá z dvoch fáz, potom zloženie ľahšej fázy sa označuje symbolom y a zloženie ťažšej fázy symbolom x .

Objemové zlomky sa používajú tam, kde pri vzniku roztoku nenastáva objemová zmena, prípadne kde je zanedbateľná. Vyjadrenie koncentrácie plynov objemovými zlomkami je bežné v analytickej chémii, pretože analytické metódy na stanovenie plynov sú obvykle objemové. Keď sa plyny nachádzajú pri nízkom tlaku a dostatočne vysokej teplote (vyhovujú stavovej rovnici ideálneho plynu), potom objemové zlomky sú rovnaké s mólovými zlomkami, t.j.

$$c_i^V = c_i^n \quad \text{a} \quad C_{iS}^V = C_{iS}^n$$

Ak udávame objemovým zlomkom zloženie roztoku, pri ktorého tvorbe nastáva zmena objemu, potom máme na mysli ich zloženie pred zmiešaním. Takýto význam má hodnota objemového zlomku napr. pri roztoku voda - etanol a pod.

Hmotnostná objemová koncentrácia sa nazýva "parciálna hustota". Táto koncentrácia sa používa v praxi veľmi často. Udáva napr. zloženie suspenzie, množstvo pár alebo prachu v plynoch a pod.

Mólová objemová koncentrácia (molarita) sa používa na vyjadrenie koncentrácie roztokov. V chemických textoch sa molarita roztoku udáva napr.



čo značí roztok kyseliny sírovej vo vode, ktorý obsahuje 0,2 mol H_2SO_4 v jednom litri roztoku. Roztok, ktorého molarita je 0,2, je roztok 0,2-molárny.

Mólová hmotnostná koncentrácia (molalita) sa používa aj na vyjadrenie koncentrácie roztoku. Oproti molarite má tú výhodu, že nezávisí od teploty. V chemických textoch sa udáva napr.



čo značí roztok hydroxidu sodného vo vode, ktorý obsahuje 0,5 mol líhu sodného na 1 kg čistej vody. Hovoríme, že ide o roztok, ktorého molalita je 0,5; roztok 0,5-molálny.

Koncentráciu sústavy možno okrem uvedených spôsobov vyjadriť koncentráciou v percentách, p.p.m. a p.p.b.

Koncentráciu v percentách získame vynásobením absolútneho (hmotnostného, mólového, objemového) zlomku číslom 100, napr.

$$\% \text{ hmot} = c_i^m \cdot 100 \quad (1.6-3)$$

Koncentrácie p.p.m. a p.p.b. Oba spôsoby sa používajú na udávanie nepatrných koncentrácií, napr. stupeň čistoty v atómovej technike, v priemysle delenia plynov a pod. Koncentrácia p.p.m. (parts per million) udáva počet dielov v jednom miliónu dielov, spravidla objemových, čiže počet mm^3 v jednom m^3 zmesi. Objemový zlomok sa potom rovná

$$c_i^V = \text{p.p.m} \cdot 10^{-6} \quad (1.6-4)$$

Koncentrácia p.p.b. (parts per billion) je označenie zavedené v USA, kde sa billión používa vo význame miliardy. Značí počet dielov v jednej miliarde. Objemový zlomok potom je

$$c_i^V = \text{p.p.b} \cdot 10^{-9} \quad (1.6-5)$$

Použitie koncentrácií a ich prepočty

Zloženie tuhých zmesí a kvapalných roztokov sa najčastejšie udáva hmotnostnými zlomkami (hmot.%). Ak sú uvedené percentá bez ďalších poznámok, rozumejú sa tým vždy percentá hmotnostné. Údaj "desaťpercentný roztok kuchynskej soli" znamená, že ide o roztok, ktorý obsahuje 0,1 kg NaCl v 1 kg roztoku.

Pri plynoch, ako už bolo uvedené, sa koncentrácie udávajú najčastejšie ako objemové zlomky (obj.%).

Pri nasýtených roztokoch sa udáva rozpustnosť (maximálne možná koncentrácia rozpustenej látky pri danej teplote) najčastejšie ako absolútny alebo relatívny hmotnostný zlomok, niekedy ako mólová objemová koncentrácia alebo hmotnostná objemová koncentrácia.

Miesto hmotnostného alebo objemového zlomku sa zloženie zmesí a roztokov v praxi často udáva hmotnostným alebo objemovým pomerom. Údaj "roztok 1:9" značí desaťpercentný roztok. Pri rozpúšťaní tuhej látky ide vždy o pomer hmotnostný, pri zriedovaní kvapaliny takmer vždy o pomer objemový.

V praxi sa veľmi často stretáme s potrebou prepočítať zloženie zmesi dané jedným spôsobom na spôsob iný. Tento prepočet môžeme uskutočniť dvoma metódami.

Prvá metóda vychádza z voľby základu výpočtu. Ako základ výpočtu volíme ľubovoľné (najlepšie jednotkové) množstvo zmesi v tých jednotkách, ktoré sú v menovateli známej koncentrácie. Ak je daný hmotnostný zlomok, volíme ako základ na prepočet množstvo v kg, napr. $\sum m_i = 100 \text{ kg}$. Ak je známa mólová objemová koncentrácia, za základ výpočtu volíme množstvo roztoku v litroch alebo v m³.

Prepočet koncentrácie si najlepšie ozrejmime na nasledujúcom príklade: Zmes tuhých látok (zložky $i = 1, 2, 3$) je určená absolútnymi hmotnostnými zlomkami c_i^m . Vyjadrite zloženie zmesi pomocou mólových zlomkov c_i^n , ak poznáte mólové hmotnosti zložiek M_i .

Za základ výpočtu si zvolíme $\sum m_i = 100 \text{ kg}$ zmesi. Táto zmes obsahuje

$$n_i = \frac{\left(\sum m_i\right) c_i^m}{M_i} \text{ mólov zložky } i,$$

t.j.

$$n_1 = \frac{100 \cdot c_1^m}{M_1}, \quad n_2 = \frac{100 \cdot c_2^m}{M_2}, \quad n_3 = \frac{100 \cdot c_3^m}{M_3}$$

Absolútny mólový zlomok zložky i vypočítame z definičnej rovnice c_i^n

$$c_i^n = \frac{n_i}{\sum_1 n_i}$$

Pri druhej metóde sa hľadá vzťah (funkčná závislosť) medzi neznámou a známou koncentraciou. Vychádza sa z definičnej rovnice neznámej (hľadanej) koncentrácie. Túto definičnú rovnicu upravíme (sú dovolené len ekvivalentné úpravy) tak, aby sa na pravej strane rovnice objavili známe veličiny. Najčastejšia úprava je vo vydelení (vynásobení) čitateľa a menovateľa definičnej rovnice veličinou, ktorá je v menovateli definičnej rovnice známej koncentrácie.

Riešenie príkladu podľa druhej metódy. Máme určiť vzťah $c_i^n = f(c_i^m)$. Vychádzame z definičnej rovnice neznámej koncentrácie c_i^n

$$c_i^n = \frac{n_i}{\sum_1 n_i}$$

V tejto rovnici n_i možno vyjadriť pomocou m_i/M_i a ak vydělíme čitateľa a menovateľa celkovou hmotnosťou sústavy $\sum_1 m_i$ dostaneme

$$c_i^n = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_1 \frac{m_i}{M_i}} = \frac{\frac{m_i}{M_i \sum_1 m_i}}{\sum_1 \frac{m_i}{M_i \sum_1 m_i}}$$

Výraz $m_i/\sum_1 m_i$ je hmotnostný zlomok zložky i , takže hľadaný vzťah je

$$c_i^n = \frac{\frac{c_i^m}{M_i}}{\sum_1 \frac{c_i^m}{M_i}}$$

V tabulke II. uvedenej v prílohe sú prepočítavacie vzťahy najpoužívanejších koncentrácií.