Vliv zakřivení na rovnováhu ve vícesložkových systémech

Podmínka rovnováhy v dvou a vícesložkových systémech

rovnost chemických potenciálů v obou fázích pro každou ze složek

pevné, popř. kapalné částice - nasycený roztok [T]

$$\boldsymbol{R}T \ \ln \frac{(a_i)_r}{(a_i)_\infty} = \frac{2\ \gamma \cdot V_\mathrm{m}^{(\mathrm{s},\ell)}}{r}$$

aktivita $a_i = \gamma_i \cdot \dfrac{c_i}{c^{\mathrm{st}}}$ ve zředěných roztocích: $\dfrac{(\gamma_i)_r}{(\gamma_i)_\infty} \doteq 1$

Neelektrolyty - rovnice Ostwaldova-Freundlichova (Wilhelm Ostwald 1900):

$$\boldsymbol{R}T \ \ln \frac{(c_i)_r}{(c_i)_\infty} = \frac{2\ \gamma \cdot V_\mathrm{m}^{(\mathrm{s},\ell)}}{r}$$

$(c_i)_r$ je rozpustnost malých krystalů (kapek)

$(c_i)_\infty$ rozpustnost velkých částic (makrofází)

Rozpustnost pevné látky stoupá s klesajícím rozměrem částice

Důsledky:

- **nestabilita disperzních systémů**
  (velké krystalky rostou na úkor malých (Ostwaldovo zrání)
- **ke krystalizaci ze zcela čistých roztoků může dojít pouze při velkém přesycení**

Elektrolyty

$$a_i = a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} = \gamma_\pm^\nu \cdot (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-}) \cdot (c_i / c^{\mathrm{st}})^\nu$$

($\nu = \nu_+ + \nu_-$ je počet iontů, vznikajících disociací uvažovaného elektrolytu, $\gamma_\pm$ střední aktivitní koeficient) a závislost rozpustnosti na velikosti částic má tvar

$$\boldsymbol{R}T \cdot \nu \cdot \ \ln \frac{(\gamma_\pm)_r \cdot (c_i)_r}{(\gamma_\pm)_\infty \cdot (c_i)_\infty} = \frac{2\ \gamma \cdot V_\mathrm{m}^{(\mathrm{s},\ell)}}{r}$$

Střední aktivitní koeficienty:

Nelze-li předpokládat, že poměr středních aktivitních koeficientů pro fázi se zakřiveným a rovinným rozhraním se blíží jedné,

výpočet $\gamma_\pm$ z Debyeova-Hückelova zákona:

$$\ln \gamma_\pm = -A \cdot z_K \cdot |\, z_A \,| \cdot \sqrt{I}$$

$A = 1{,}172\ \mathrm{dm}^{3/2}\ \mathrm{mol}^{-1/2}$ při 25°C

z_K, z_A počet elementárních nábojů, které nese kation, resp. anion,

$I = \frac{1}{2}\Sigma(\underline{m}_i \cdot z_i^2)$ iontová síla

Vliv zakřivení fázového rozhraní na rozpustnost elektrolytů. Při teplotě 25°C byla studována rozpustnost síranu hořečnatého (ρ = 3,96 g cm^{-3}), vyloučeného ve formě částic různých velikostí. V následující tabulce je uveden poměr molárních rozpustností malých částic a velkých krystalů s rovným povrchem. Malé částice jsou charakterizovány jednak středním a jednak minimálním rozměrem (šířkou). Rozhodněte, který způsob lépe vyhovuje popisu Ostwaldovou-Freundlichovou rovnicí a vypočítejte mezifázové napětí krystaly $MgSO_4$/nasycený roztok.

c_r/c_∞	d_{min} (nm)	$d_{stř}$ (nm)	c_r/c_∞	d_{min} (nm)	$d_{stř}$ (nm)
1,43	10,3	24,7	1,16	25,2	62,9
1,35	12,5	23,9	1,1	38,6	176
1,28	15,1	40,5	1,07	54	232

Ř e š e n í :

Síran hořečnatý je málo rozpustná sůl, ve vodném roztoku zcela disociovaná ($\nu_+ = \nu_- = 1$; $\nu = 2$):

$$MgSO_4 \rightleftarrows Mg^{2+} + SO_4^{2-}$$

Pro tento případ platí Ostwaldova-Freundlichova rovnice. Za předpokladu, že poměr středních aktivitních koeficientů lze považovat za roven jedné:

$$\ln\frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\ \gamma\cdot V_m^{(s)}}{\boldsymbol{R}T\cdot\nu}\cdot\frac{1}{r} = \frac{2\ \gamma\cdot M}{\boldsymbol{R}T\cdot\nu\cdot\rho}\cdot\frac{2}{d} = \left(\frac{4\ \gamma\cdot M}{\boldsymbol{R}T\cdot\nu\cdot\rho}\right)\cdot\frac{1}{d}$$

V souřadnicích [$\ln(c_r/c_\infty)$; $1/d$] bychom měli dostat přímku procházející počátkem Je zřejmé, že Ostwaldova-Freundlichova rovnice lépe vyhovuje minimálnímu rozměru částice.

Lineární regresí:

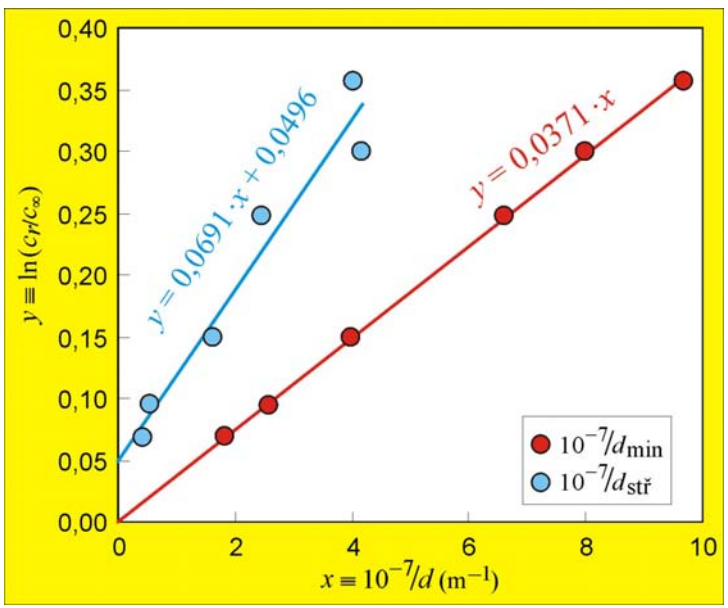
$$\ln\frac{c_r}{c_\infty} = 3,71\cdot\frac{10^{-9}}{d_{min}}$$

směrnice:

$$\frac{4\ M\cdot\gamma}{\boldsymbol{R}T\cdot\rho\cdot(1+1)} = 3,71\cdot10^{-9}$$

$$\gamma = 3,71\cdot10^{-9}\cdot\frac{8,314\cdot298,15\cdot3960}{2\cdot183,68\cdot10^{-3}}$$

$$= \underline{0,0991\ \text{N m}^{-1}}$$



2♥20. Vliv zakřivení na rozpustnost

Při studiu rozpustnosti NaCl v ethanolu při teplotě 25°C bylo zjištěno, že vzorek, o němž bylo možno předpokládat, že je tvořen malými kulovitými částicemi o specifickém povrchu 15,85 $m^2\ g^{-1}$ vykazoval přesycení 2,5 %. NaCl je v ethanolovém roztoku zcela disociován. Vypočítejte hodnotu mezifázového napětí NaCl-ethanol.

$\mathcal{A}_{sp} = 15{,}85\ m^2\ g^{-1}$
$T = 298{,}15\ K$
$M = 58{,}5\ g\ mol^{-1}$
$c_r/c_\infty = 1{,}025$
$NaCl = Na^+ + Cl^-$
$\nu = 2$

$$\mathcal{A}_{sp} = \frac{\mathcal{A}_i}{m_i} = \frac{4\,\pi\,r^2}{\frac{4}{3}\,\pi\,r^3\,\rho} = \frac{3}{r\,\rho} \quad \Rightarrow \quad r\,\rho = \frac{3}{\mathcal{A}_{sp}}$$

$$\ln\frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\ \gamma_{s\ell}\cdot M}{\boldsymbol{R}T\cdot\nu\cdot r\cdot\rho} = \frac{2\ \gamma_{s\ell}\cdot M}{\boldsymbol{R}T\cdot\nu\cdot(3/A_{sp})}$$

$$\gamma_{s\ell} = \frac{2\cdot 3\cdot \boldsymbol{R}T}{M\cdot\nu\cdot A_{sp}}\cdot\ln\frac{c_r}{c_\infty} = \frac{2\cdot 3\cdot 8{,}314\cdot 298{,}15}{58{,}5\cdot 2\cdot 15{,}85}\cdot\ln 1{,}025 = 0{,}19804\ N\ m^{-1} = 198\ mN\ m^{-1}$$

$$\left[\frac{(\overbrace{N\ m}^{J}\ mol^{-1}\ K^{-1})\cdot K}{(g\ mol^{-1})\cdot(m^2\ g^{-1})} = N\ m^{-1}\right]$$