ROVNOVÁŽNÉ STAVY

Neprobíhá-li v soustavě za daných vnějších podmínek žádný samovolný děj spojený s výměnou látek nebo energie, je soustava v **rovnovážném stavu.**

CHEMICKÝ POTENCIÁL
GIBBSŮV ZÁKON FÁZÍ

Máme-li homogenní systém obsahující více složek (např. 3), je jeho Gibbsova energie funkcí nejen tlaku a teploty, ale i látkových množství n_i jednotlivých složek. Je-li tlak a teplota konstantní, platí pro diferenciál dG vztah:

$$(\mathrm{d}G)_{T,p} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_2,n_3} \mathrm{d}n_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1,n_3} \mathrm{d}n_2 +$$

$$+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_3}\right)_{T,p,n_1,n_2} \mathrm{d}n_3 = \sum_{i=1}^{3} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j \neq n_i} \mathrm{d}n_i$$

Parciální molární Gibbsova energie $(\partial G/\partial/n)$ byla označena symbolem m a nazvána **chemickým potenciálem.**

Podmínku rovnováhy pak lze napsat ve formě: $(\mathrm{d}G)_{T,p} = \sum_{i=1}^{s} \mu_i \, \mathrm{d}n_i = 0$

Pro chemický potenciál ideálního plynu lze odvodit jeho závislost na tlaku ve tvaru:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} = \mu^\circ + RT \ln p_r$$

p, je relativní tlak, p° je standardní tlak a je roven 101 325 Pa, m° *je konstanta nazývaná standardní chemický potenciál a odpovídá chemickému potenciálu při jednotkovém relativním tlaku.*

Pro i-tou **složku směsi ideálních plynů** dostaneme: $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} = \mu_i^\circ + RT \ln (p_i)_r$

U ideálních roztoků (nebo u roztoků natolik zředěných, že se chovají jako ideální) závisí chemický potenciál na tom, jakým způsobem vyjádříme složení roztoku a jak volíme standardní stav.

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \frac{c_M(A)}{c_M^\circ} = \mu_A^\circ + RT \ln [A]$$

(standardní koncentrace $c_M = 1\ mol.dm^{-3}$).

Vyjádříme-li složení roztoku pomocí **molárního zlomku** .x_A, dostaneme:

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x_A$$

U reálných roztoků je třeba zavést aktivity vztahem: $a_A = \gamma_A [A]$, resp. $a_A = \gamma_A^* x_A$,

takže dostaneme: $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A$

Gibbsův zákon fází

Z obecné podmínky rovnováhy $(dG)_{T,p} = 0$, aplikované na heterogenní systémy, v kterých je ***táž složka současně přítomna*** ve více fázích, vyplývá důležitý závěr, že ***chemický potenciál každé jednotlivé složky musí být při této rovnováze ve všech fázích stejný.*** Je-li v soustavě ***s*** složek v ***f*** fázích, lze tyto podmínky vyjádřit následující soustavou rovnic:

$$\begin{aligned}
\mu_1(\mathrm{I}) &= \mu_1(\mathrm{II}) = \mu_1(\mathrm{III}) = \ldots \mu_1(f) \\
\mu_2(\mathrm{I}) &= \mu_2(\mathrm{II}) = \mu_2(\mathrm{III}) = \ldots \mu_2(f) \\
&\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\
\mu_i(\mathrm{I}) &= \mu_i(\mathrm{II}) = \mu_i(\mathrm{III}) = \ldots \mu_i(f) \\
&\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \\
\mu_s(\mathrm{I}) &= \mu_s(\mathrm{II}) = \mu_s(\mathrm{III}) = \ldots \mu_s(f)
\end{aligned}$$

Je to $(f - 1)$ podmínek rovnováh pro každou složku (pro každý řádek). Pro ***s*** složek je to $s(f - 1)$ vazebných podmínek, určujících rozložení složek v ***f*** fázích. Tyto výsledky můžeme využít k určení **počtu stupňů volnosti** soustavy.

Počet stupňů volnosti soustavy je definován počtem intenzivních stavových veličin, které můžeme libovolně změnit, aniž se změní počet fází. Lze ho vypočítat jako rozdíl počtu všech nezávisle proměnných (intenzivních faktorů) a počtu vazebných podmínek.

Je-li v systému *s* složek v ***f*** fázích, je v každé fázi *(s* - 1) proměnných koncentrací a ve všech fázích f(s - 1) koncentrací. K tomu musíme připočítat jako proměnné teplotu a tlak, takže celkový počet nezávislých intenzivních stavových veličin je *f(s* — 1) + 2. Počet vazebných podmínek pro tento případ jsme již určili *s(f* — 1).

$$v + f = s + 2\,,$$

Tento vztah je znám jako **Gibbsův zákon fází.** Je důležitý pro všechny fázové rovnováhy v heterogenních soustavách.

Pokud v soustavě mohou probíhat chemické reakce nebo jsou-li v soustavě jiné vazebné podmínky, musíme jejich počet ***r*** zahrnout do Gibbsova zákona fází:

$$v + f - r = s + 2$$

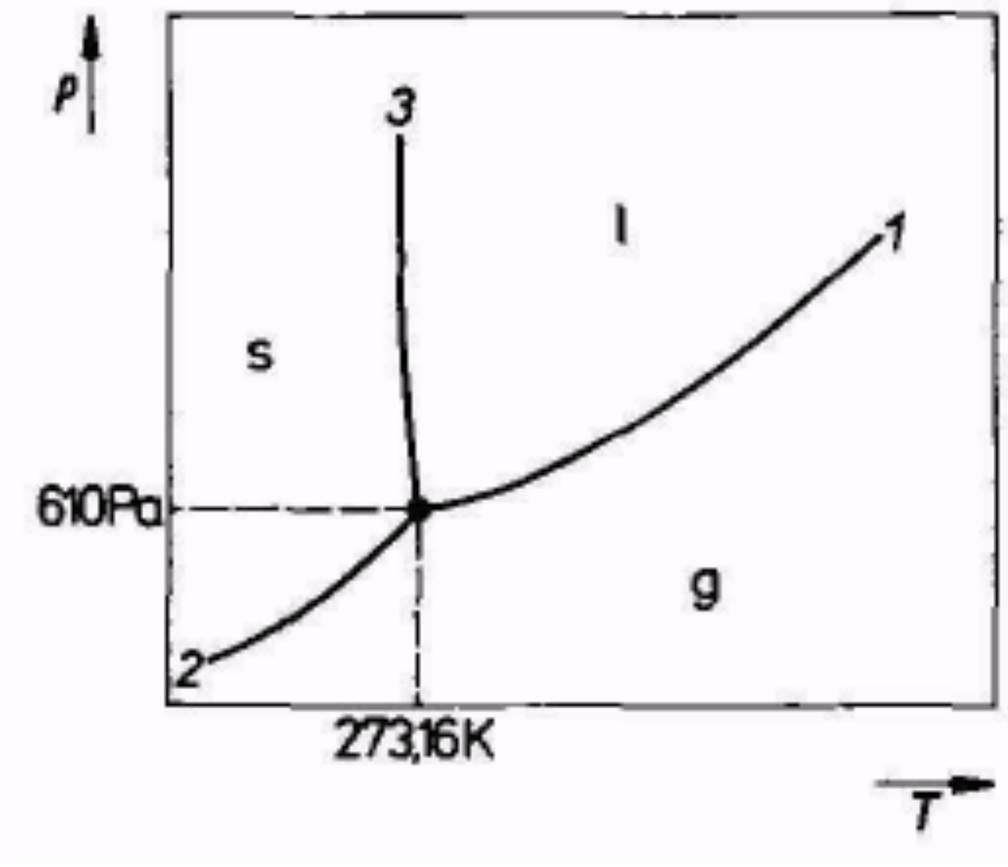
Podle počtu stupňů volnosti označujeme soustavy jako **invariantní *(v* = 0), univariantní (i = 1), bivariantní *(v* = 2), trivariantní *(v* = 3)** atd.

FÁZOVÉ ROVNOVÁHY JEDNOSLOŽKOVÝCH SOUSTAV

Podle Gibbsova zákona fází má jednosložková soustava o jedné fázi dva stupně volnosti,

soustava o dvou fázích jeden stupeň volnosti a

soustava o třech fázích má nulový počet stupňů volnosti. Jako příklad probereme soustavu, jejíž jedinou složkou je voda. Protože jednosložková soustava má nejvýše dva stupně volnosti, lze rovnovážné poměry v ní vystihnout rovinným diagramem.



Křivkami l, 2 a 3 rozdělen na tři existenční oblasti fází: páry (g), kapalné vody (1) a ledu (s). Mají-li v soustavě být dvě fáze, stává se soustava univariantní. . Křivka ***l*** je **koexistenční křivka kapaliny a páry** (je to teplotní závislost tenze páry nad kapalinou); ***2*** je **koexistenční křivka ledu a páry** (je to teplotní závislost tenze páry nad ledem) a křivka 3 je **koexistenční křivka ledu a kapaliny. Trojný bod** leží v průsečíku všech tří koexistenčních křivek

Clapeyronova rovnice: $$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{skup}}}{T \Delta V_{\text{M}}}$$

Za předpokladu, že pára se chová jako ideální plyn a že objem kapaliny lze proti objemu páry zanedbat, ji lze upravit: $$\frac{\mathrm{d} \ln p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H_{\text{výp}}}{RT^2},$$

na **rovnici Clausius-Clapeyronovu.**

FÁZOVÉ ROVNOVÁHY DVOUSLOŽKOVÝCH SOUSTAV

Dvousložkové soustavy mohou být (v souladu s Gibbsovým zákonem fází) až trivariantní.

Fázové diagramy by tedy měly být prostorové. Často však používáme rovinné fázové diagramy, které představují řezy prostorovou plochou při konstantní hodnotě jedné proměnné (nejčastěji je to teplota nebo tlak).

Homogenní soustavy dvousložkové a vícesložkové, u nichž lze plynule měnit složení, nazýváme **roztoky.**

SOUSTAVA KAPALINA-PLYN

Plyn (složka 1) je ve styku s rozpouštědlem (složka 2), s nímž chemicky nereaguje - dvousložková a dvoufázová.
Volbou tlaku a teploty je jednoznačně určeno složení obou fází, které udává ***rozpustnost plynu v kapalině***.

Závislost rozpustnosti plynu v kapalině na jeho parciálním tlaku p_t při konstantní teplotě lze odvodit z podmínky rovnosti chemických potenciálů složky 1 v plynné a kapalné fázi.

Chemický potenciál složky 1 v roztoku vyjádříme pomocí molárního zlomku x_1 , ve směsi plynů parciálním tlakem p_1.

$$\mu_1^\circ(\mathrm{g}) + RT \ln (p_1)_r = \mu_1^\circ(\mathrm{l}) + RT \ln x_1$$

Pro rovnováhu pak dostaneme:

$$x_1 = k(p_1)_r \qquad k = e^{[\mu_1^\circ(\mathrm{g}) - \mu_1^\circ(\mathrm{l})]/RT}$$

kde ***k*** je konstanta, závislá na teplotě.

Podle tohoto vztahu, který již dříve (1803) empiricky odvodil *W. Henry*, *je rozpustnost plynu v kapalině za konstantní teploty přímo úměrná tlaku tohoto plynu v prostoru nad kapalinou.*

SOUSTAVA DVOU KAPALIN

a) Neomezeně mísitelné kapaliny

Neomezeně mísitelné kapaliny se mísí v <u>každém poměru.</u>
Znamená to, že kapalná fáze je vždy jen jedna.

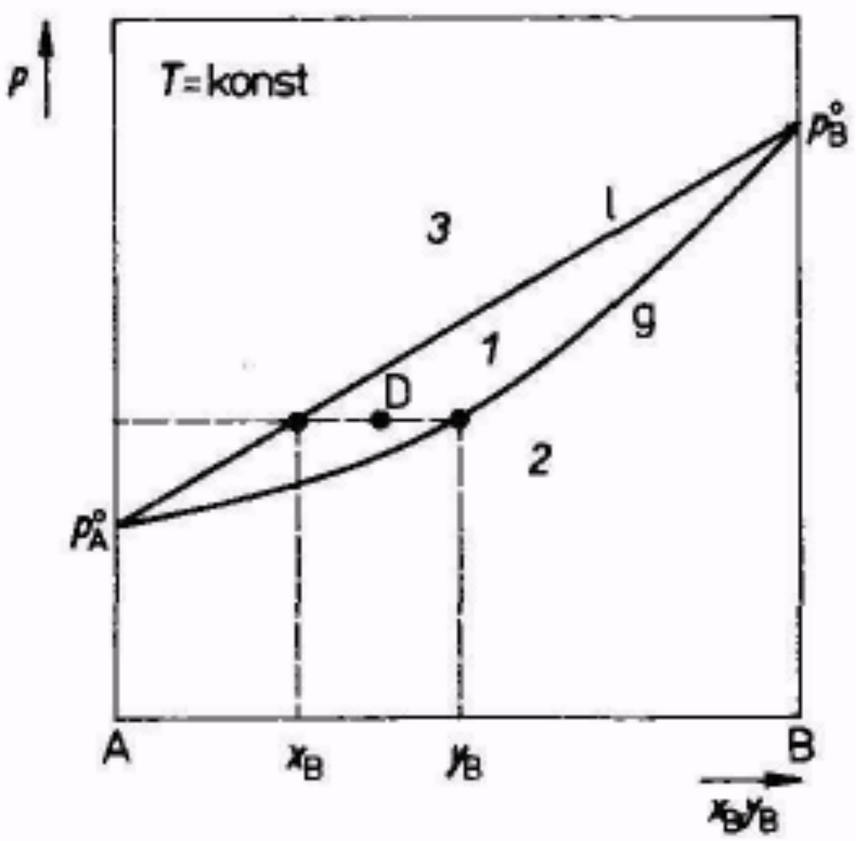
Jsou-li v této <u>dvousložkové</u> soustavě dvě fáze, má soustava <u>dva stupně</u> volnosti.
Zvolíme-li např. teplotu a složení kapalné fáze, je tím již jednoznačně určeno složení plynné fáze i celkový tlak. Nechť se plynná i kapalná fáze se chovají **ideálně.**

. Ideální chování plynné směsi je dáno platností Daltonova zákona $p = \mathrm{S}p_i$.

Ideální chování kapalné fáze je dáno vztahem: $p_i = p_i^{\circ} x_i$

p° je tenze páry nad čistou i-tou kapalinou

Celkovou tenzi páry můžeme vyjádřit pomocí tenzí páry nad čistými kapalinami p°_A, p°_B a molárního zlomku x. Pro p lze pak psát:



$$p = p_A + p_B = p^\circ_A x_A + p^\circ_B x_B = (p^\circ_B - p^\circ_A)\, x_B + p^\circ_A$$

Složení plynné fáze lze vyjádřit:

$$x_1 = \frac{p_0^\circ - p}{p_0^\circ}$$

$$y_B = \frac{p_B}{p} = x_B \frac{p^\circ_B}{(p^\circ_B - p^\circ_A)\, x_B + p^\circ_A}$$

*V ideální soustavě je plynná fáze ve srovnání s fází kapalnou vždy bohatší na **těkavější** složku.*

Izotermický fázový diagram vyjadřuje **závislost celkové tenze par na složení kapalné (1) a plynné (g) fáze.**

Tyto křivky rozdělují diagram na tři oblasti.

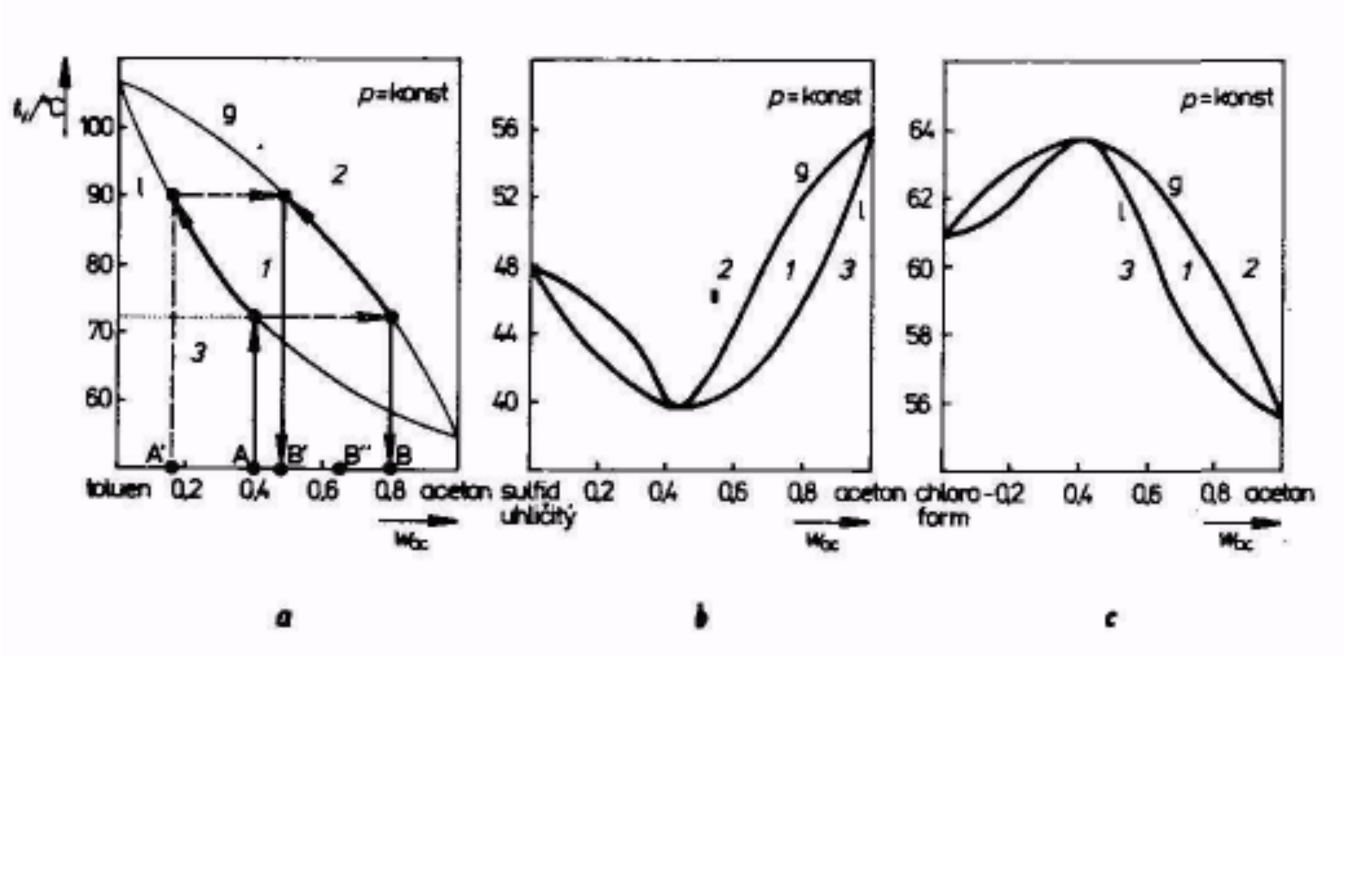
Oblast l je **koexistenční oblast obou fází,** např. bodem *D* je složení plynné fáze *(y_B) a* složení kapalné fáze *(x_B) při dané **T** a **p***. Množství každé z obou fází je takové, aby celkové složení soustavy odpovídalo koncentrační souřadnici bodu *D*.

Oblast 2 je **existenční oblastí plynné fáze -** soustava je trivariantní.

Oblast 3 je **existenční oblast kapaliny -** soustava je trivariantní.

Obdobně vypadají izobarické stavové diagramy.

U reálných soustav může mít kapalná směs vyšší/nižší tenzi páry, než plyne ze vztahu pro ideální soustavy.
Existují tedy u reálných soustav **tři základní typy křivek**.
Odlišný průběh křivek **l** a **g** ukazuje, že i v reálných soustavách je složení kapalné i plynné fáze obecně různé. Pouze soustava odpovídající svým celkovým složením ***minimu*** nebo ***maximu*** těchto křivek ***má složení kapalné a plynné fáze stejné***. Taková kapalná směs se nazývá **směs azeotropická.**



Skutečnost, že složení kapalné a plynné fáze je rozdílné, lze využít k ***oddělování*** složek **destilací,** tj. odváděním par dané kapalné směsi a jejich opětným kondenzováním.

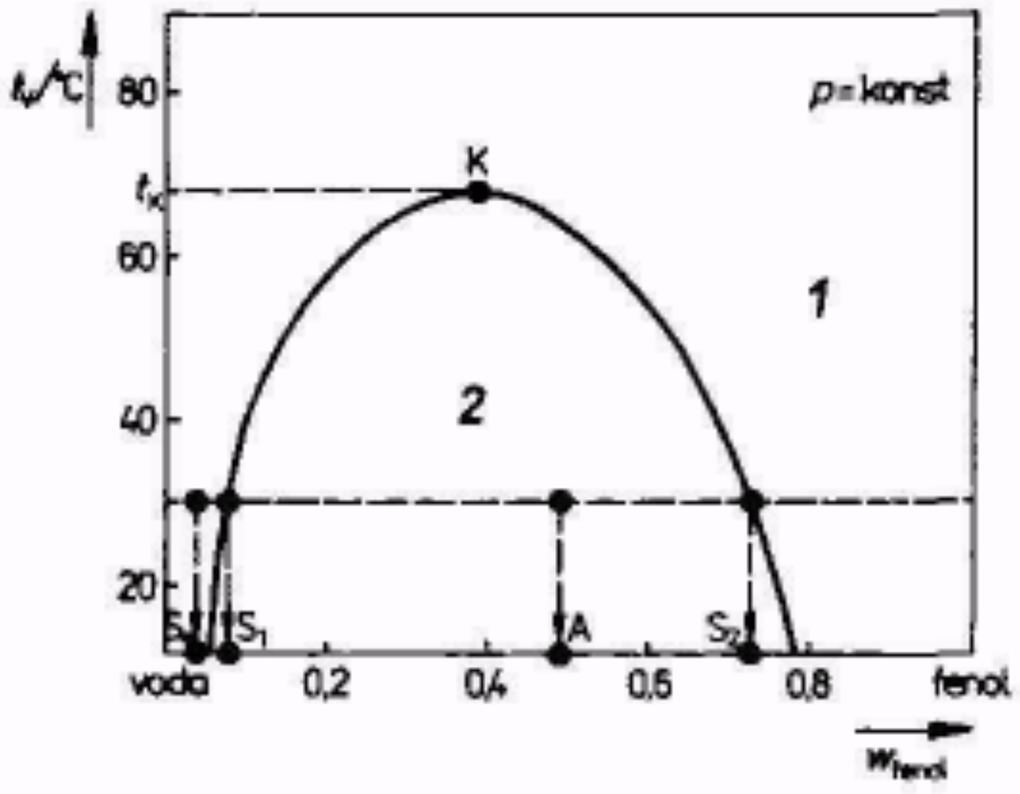
Azeotropická směs s minimální teplotou varu - lze získat buď čistý aceton, nebo čistý sulfid uhličitý. V *destilátu* dostaneme však nakonec azeotropickou směs, jejíž složení nelze destilací změnit, neboť obě složky směsi přecházejí do páry ve stále stejném poměru.

Azeotropická směs s maximální teplotou varu - opakovanou frakční destilací získáme *kondenzát* - buď čistý aceton nebo čistý chloroform. Ve varné baňce zůstane azeotropická směs, ať je složení výchozí směsi jakékoliv.

Modernější a ekonomicky výhodnější než frakční destilace je **kontinuální destilace - rektifikace v rektifikařní koloně.** Nejjednodušší kolonou je trubice naplněná keramickými kroužky, skleněnými kuličkami nebo kovovými spirálkami, na kterých částečně kondenzuje pára vycházející z varné baňky. Při této kondenzaci vzniká kapalina bohatší na těkavější složku, která stéká po náplni kolony. Přitom se stoupajícími párami znovu zahřeje na teplotu varu a do páry opět přechází větší podíl těkavější složky. V koloně se ustaví stacionární stav, při kterém se složení stékající kapaliny spojitě mění a na horním konci lze plynule odebírat směs velmi obohacenou těkavější složkou.

b) Omezeně mísitelné kapaliny

Podívejme se nejprve, na systém fenol-voda při tak vhodně zvoleném tlaku, že v soustavě není plynná fáze. Mísíme-li tyto dvě kapaliny, vytvoří se po překročení rozpustnosti jedné kapaliny v druhé **dvě samostatné kapalné fáze**. Jsou to nasycené roztoky jedné kapaliny v druhé a nazývají se **roztoky konjugované.**

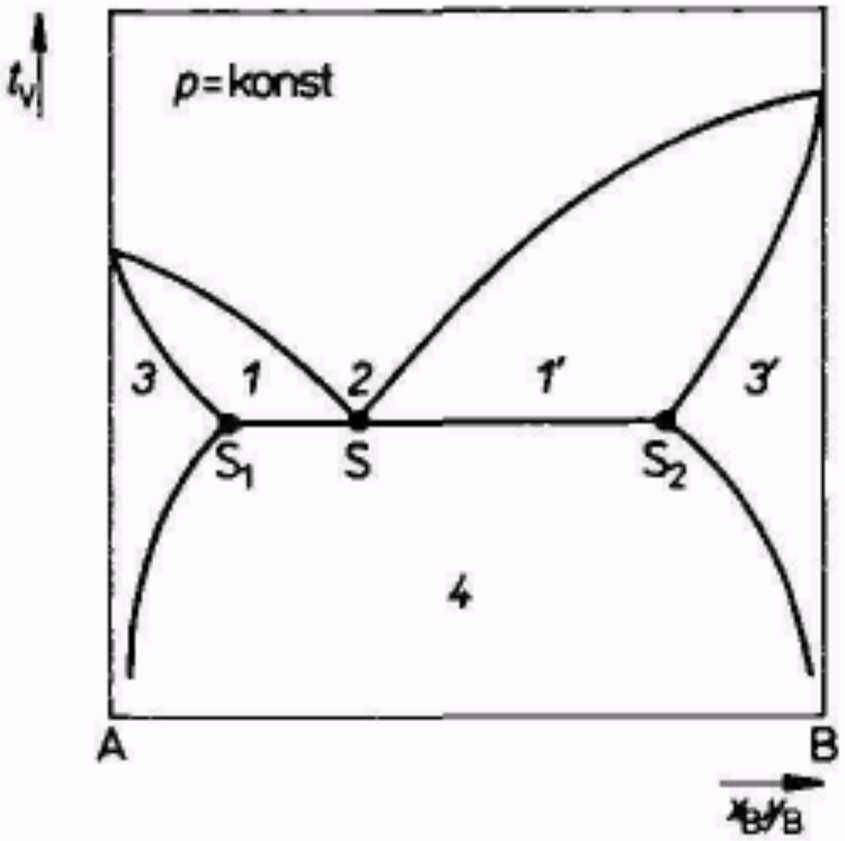


8.4 Izobarický fázový diagram dvou omezeně mísitelných kapalin při tlaku, při němž nedochází k varu kapalin

Jejich složení při zvoleném tlaku je dáno pouze volbou teploty. Na izobarickém fázovém diagramu této soustavy vidíme, že **křivka,** která vystihuje **závislost složení nasycených roztoků na teplotě,** odděluje **oblast koexistence obou fází** (oblast 2) od **oblasti existence jedné kapalné fáze** (oblast 1). V oblasti l jsou kapaliny dokonale mísitelné.

Z diagramu je patrno, že u dané soustavy vzájemná rozpustnost s rostoucí teplotou stoupá, až při 66° C jsou obě rozpustnosti stejné (bod *K).* Tato **kritická rozpouštěcí teplota** je nejnižší teplota, při níž jsou voda a fenol dokonale mísitelné.

Zvolme tlak 101 325 Pa (atmosférický tlak). Při zahřívání některých soustav (např. vody a chloroformu), ***dříve než je dosaženo kritické rozpouštěcí teploty, začne soustava vřít***. Tím, že vedle dvou konjugovaných roztoků vznikla v soustavě i plynná fáze, stala se soustava univariantní. Volbou tlaku jsme vyčerpali všechny stupně volnosti a určili jsme jednoznačně jak teplotu varu, tak i složení všech tří fází. Srovnejme izobarický fázový diagram omezeně misitelných kapalin při tomto tlaku s analogickým diagramem pro neomezeně mísitelné kapaliny.



8.5 Izobarický fázový diagram dvou omezeně misitelných kapalin při tlaku, při němž dochází k varu kapalin

Vidíme zde novou oblast 4 - **koexistenční oblast konjugovaných roztoků.** Tato oblast je **křivkami vzájemné rozpustnosti nemísitelných kapalin** oddělena od **existenčních oblasti nenasycených roztoků jedné kapaliny v druhé** (oblasti 3 a 3') a úsečkou, udávající konstantní hodnotu **teploty varu konjugovaných roztoků** (pro jakýkoliv poměr množství obou kapalných fází), od **koexistenčni oblasti páry** a příslušných **nenasycených roztoků** (oblasti l a l'). Pro nás je nejzajímavější úsečka daná body S_1 a S_2 **úsečka koexistence všech tří fází.** Složení konjugovaných roztoků odpovídá koncentračním souřadnicím bodů S_t a S_2, složení plynné fáze koncentrační souřadnici bodu *S.* Teplotní souřadnice daných bodů je **teplotou varu konjugovaných roztoků.**

c) Zředěné roztoky

Snížení tenze páry

Soustava, kde vedle roztoku existuje i fáze plynná. Tím, že v soustavě přibude jedna fáze, ubude jeden stupeň volnosti - např. tlak soustavy se již nemůže volit libovolně, ale je jednoznačně určen volbou ostatních stavových proměnných.

Zředěný roztok chloridu sodného, nad kterým je plynná fáze, je bivariantní. Zvolíme-li teplotu a složení roztoku, musí tím být jednoznačně určen tlak a složení plynné fáze.

Index ***0*** je použit pro rozpouštědlo a ***1*** pro rozpuštěnou látku.

$$p = (p_1^\circ - p_0^\circ)\, x_1 + p_0^\circ$$

Je-li roztok zředěný (***x_1*** je malé - oblast, kde lze i pro reálné systémy použít vztahy pro systém chovající se ideálně) a pevná látka málo těkavá (p^0_1 je malé), můžeme člen $p^0_1.x_1$ zanedbat:

$$p = p_0^\circ(1 - x_1) \qquad \frac{p_0^\circ - p}{p_0^\circ} = x_1$$

Tento vztah, známý jako *Raoultův* zákon (1886), říká, že ***relativní snížení tenze páry nad roztokem je rovno molárnímu zlomku rozpuštěné látky v roztoku***.

Změříme-li tenzi páry ***nad čistým rozpouštědlem a nad roztokem***, můžeme pomocí Raoultova zákona vypočítat molární hmotnost rozpuštěné látky nebo rozpouštědla. Protože jde o zředěné roztoky, lze látkové množství rozpuštěné složky n_1 proti látkovému množství rozpouštědla n_0 zanedbat. Známe-li hmotnost rozpuštěné látky, upravíme:

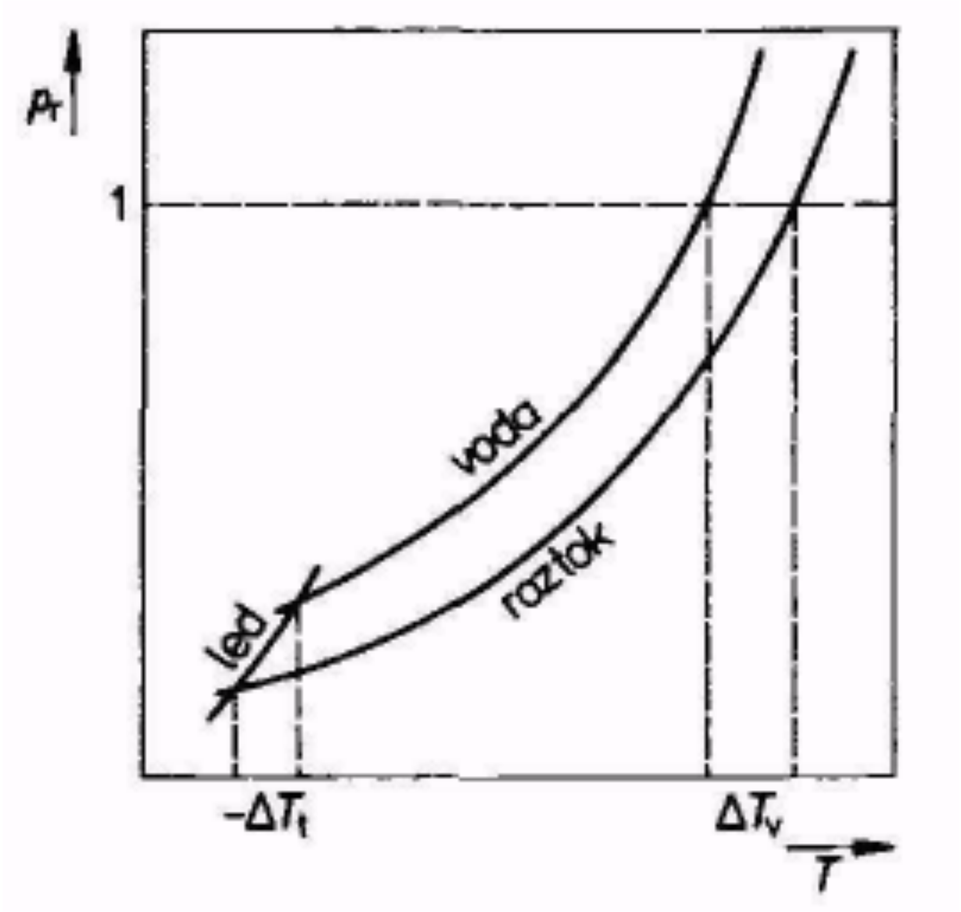
$$\frac{p_0^\circ - p}{p_0^\circ} = x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_0} \doteq \frac{n_1}{n_0} \doteq \frac{m_1 M_0}{m_0 M_1}$$

Známe-li molární koncentraci c_M a hustotu ρ roztoku ($\rho = m_0/V$), dostaneme:

$$\frac{p_0^\circ - p}{p_0^\circ} = n_1 \frac{M_0}{m_0} = \frac{10^3 c_M V M_0}{m_0} = \frac{10^3 c_M M_0}{\varrho}$$

Zvýšení teploty varu a snížení teploty tuhnutí

Vyneseme-li do grafu teplotní závislosti tenze páry nad roztokem a tenze páry nad kapalným i nad pevným rozpouštědlem - důsledkem snížení tenze páry je i zvýšení teploty varu.



• Tenze páry nad roztokem dosáhne atmosférického tlaku při teplotě vyšší než tenze par nad čistým rozpouštědlem.

• Snížení teploty tuhnutí: tenze par nad roztokem je stejná jako tenze par nad pevnou fází při teplotě ***nižší než tenze par nad čistým kapalným*** rozpouštědlem.

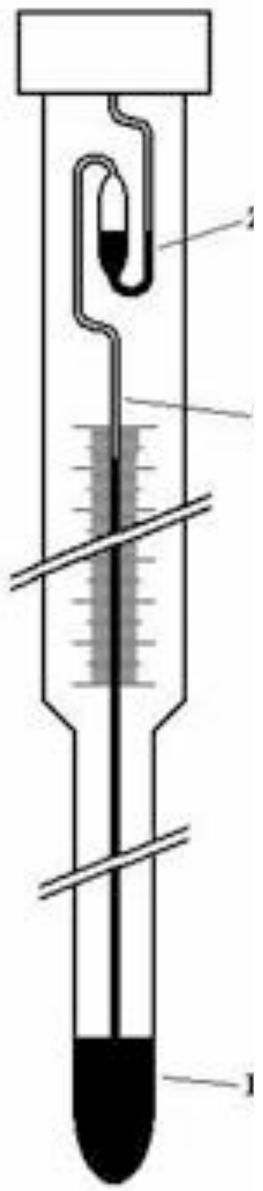
Jak je z obrázku patrno, je zvýšení teploty varu ΔT úměrné snížení tenze páry $(p^\circ_0 - p)$.

Použijeme-li Raoultova zákona, v kterém vyjádříme množství rozpuštěné látky její molalitou $(c_m)_1$ ***[$(c_m)_1 = m_1/m_0\ M_1$],*** dostaneme:

$$\Delta T_v = k(p_0^\circ - p) = kp_0^\circ x_1 = kp_0^\circ M_0 \frac{m_1}{m_0 M_1} = kp_0^\circ M_0 (c_m)_1$$

Členy $kp°_0M_0$ je možno zahrnout do nové konstanty K_e, zvané **ebulioskopická konstanta,** jejíž hodnota je dána vlastnostmi rozpouštědla (pro vodu je K_e = = 0,520 K.kg.mol^{-1}). Pro

ΔT dostaneme jednoduchý vztah: $\Delta T_v = K_e c_m$



Zvýšení teploty varu je přímo úměrné molaritě rozpuštěné látky. Pro výpočet molární hmotnosti M_l se ovšem lépe hodí výraz:

$$\Delta T_v = \frac{K_e m_1}{M_1 m_0}$$

Stejným vztah jako pro zvýšení teploty varu platí i pro snížení teploty tuhnutí ΔT_t :

$$-\Delta T_t = K_k c_m = \frac{K_k m_1}{M_1 m_0}$$

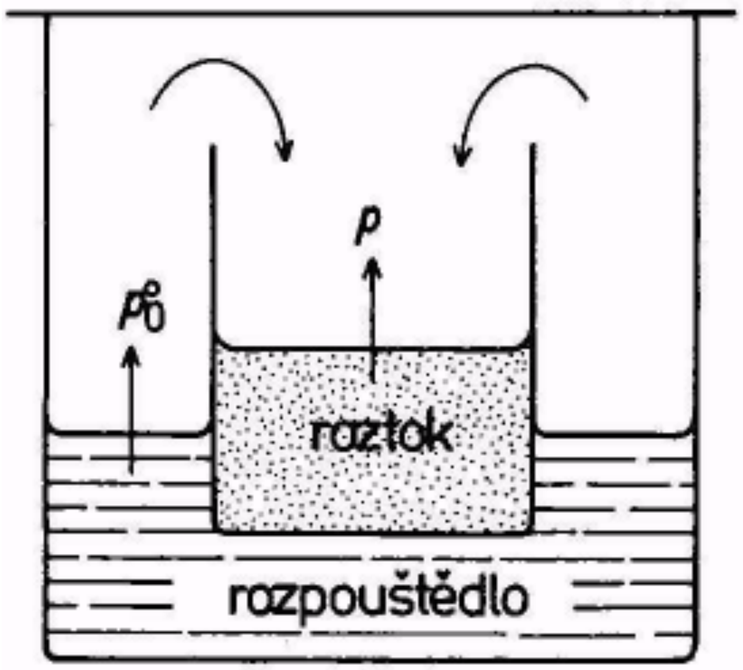
Rovněž **kryoskopická konstanta** K_k je charakteristická pro použité rozpouštědlo a pro vodu má hodnotu K_k = 1,860 K.kg .mol^{-1}.

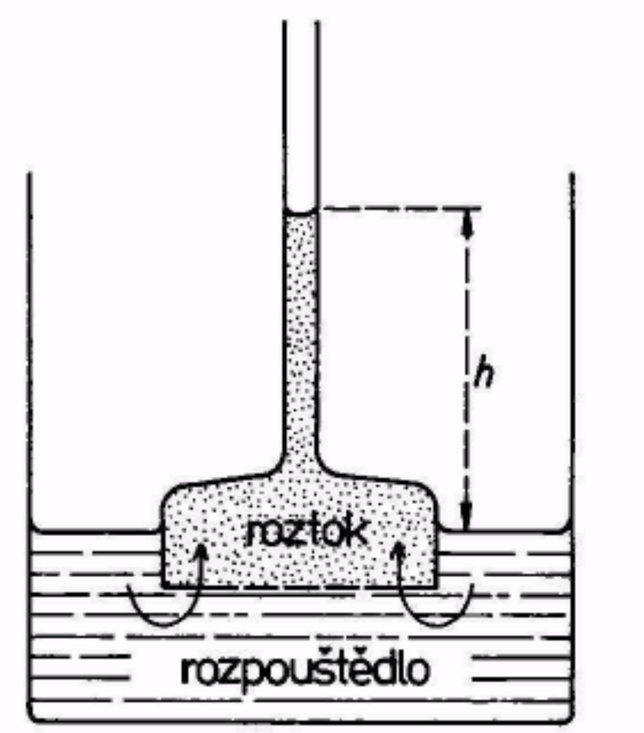
Beckmannův teploměr je velmi citlivý teploměr používaný k měření malých teplotních rozdílů. Stupnice je dělená po 0,01oC a pomocí lupy je na ní možno odečítat s přesností až na 0,005o

Osmotický tlak

Ze skutečnosti, že tenze par nad roztokem je nižší než nad čistým rozpouštědlem, plyne i jev zvaný osmotický tlak.

Máme-li v uzavřeném prostoru nádobu s roztokem a nádobu s rozpouštědlem, musí pára z místa o vyšším tlaku (nad rozpouštědlem) proudit do místa o nižším tlaku (nad roztok). Tím zde ovšem tlak překročí tenzi nasycených par a část par musí zkondenzovat. Pára rozpouštědla tedy přechází do roztoku, což pokračuje tak dlouho, až do něj přejde všechno rozpouštědlo. Tento děj se nazývá ***izotermická destilace***.





Zřeďování roztoku rozpouštědlem probíhá i tehdy, je-li roztok oddělen od rozpouštědla tzv. semipermeabilní membránou, která propouští pouze menši molekuly (rozpouštědla), nikoliv molekuly větší (rozpuštěné látky). Zřeďování roztoku můžeme zabránit tím, že na něj působíme vnějším tlakem. Tlak, potřebný k tomu, aby do roztoku nepronikaly molekuly rozpouštědla (je dán např. hydrostatickým tlakem ***h.r.g***), se nazývá **tlak osmotický** a označuje se symbolem ***p***.

Osmotický tlak lze vyjádřit vztahem: $\pi = 10^3 RTc_M$

Dosadíme-li za molární koncentraci c_M ($c_M = n_1/10^3.V = m_1/10^3.V.M_1$, dostaneme:

$$V\pi = n_1 RT = \frac{m_1 RT}{M_1}$$

Tato rovnice, která je obdobou stavové rovnice ideálního plynu, ukazuje, že ***osmotický tlak roztoku je stejný jako tlak, který by mělo totéž množství rozpuštěné látky, kdyby bylo v témž objemu a za téže teploty přítomno jako ideální plyn.***

ROVNOVÁHA NA FÁZOVÉM ROZHRANÍ

Při studiu heterogenních rovnovah z hlediska Gibbsova zákona fází zpravidla pohlížíme na každou fázi jako na dokonale homogenní, mající ve všech místech stejné složení. Ve skutečnosti se však na rozhraní každých dvou fází vytváří oblast zvaná **mezifáze,** v níž je koncentrace složek obecně jiná než uvnitř fází. Rozdílné vlastnosti mezifáze jsou podmíněny existencí **mezipovrchových sil.**

Dochází-li vlivem těchto sil ke zvětšování koncentrace některé složky vzhledem k její koncentraci uvnitř fáze, mluvíme o **adsorpci.**

Projevuje se hlavně při styku plynů nebo roztoků s pevnou fází, a to zejména u pevných fází s velkým **měrným povrchem -** pevné látky velmi jemně rozptýlené nebo látky pórovité. Látku, na jejímž povrchu dochází k adsorpci, nazýváme **adsorbent,** kdežto látku hromadící se v mezifázi nazýváme **adsorbát.**

Podle povahy sil, které poutají částice v mezifázi, lze rozlišovat dva druhy adsorpce.

- Je-li vazba způsobena mezimolekulovými přitažlivými silami, mluvíme o **fyzikální adsorpci.** Tato vazba je poměrně slabá a adsorpční rovnováha se ustaví poměrně rychle. Uplatňuje se hlavně u adsorpce plynů (vzácných nebo málo reaktivních) na uhlí apod. Adsorpční tepla u fyzikální adsorpce jsou poměrně malá (20 až 40 kJ. mol^{-1}).
- Jsou-li příčinou vazby síly chemické, jde o **chemisorpci.** Tato vazba je mnohem silnější (adsorpční tepla jsou již 100 až 600 kJ . mol^{-1}) a podobá se vazbě chemické. Uplatňuje se např. při adsorpci vodíku na některých kovech (Pt, Pd, Cu, Ni aj.).

Adsorpční izotermy

Princip mobilní rovnováhy se projevuje i při dějích v mezifázi. Současně s adsorpci probíhá děj opačný — desorpce — tak dlouho, že se ustaví **adsorpční rovnováha** mezi naadsorbovaným množstvím látky a množstvím téže látky v roztoku nebo v plynné fázi.

Závislost adsorbovaného množství dané látky na koncentraci této látky v roztoku (nebo na parciálním tlaku dané složky v plynné fázi) při konstantní teplotě se nazývá **adsorpční izoterma.**

Byla navržena řada rovnic adsorpčních izoterm, např: izoterma Freundlichova a Langmuirova. Empirická **Freundlichova izoterma** má tvar:

$$a = k\sqrt[n]{p}$$

a *je hmotnost látky naadsorbované na adsorbent o jednotkové hmotnosti,* ***p*** *je tlak plynu,* ***k*** *a* ***n*** *jsou empirické konstanty závislé na teplotě.*

Na základě předpokladu, že na povrchu adsorbentu se může vytvořit jen ***monomolekulární*** vrstvička adsorbované látky a že celý povrch adsorbentu má stejné adsorpční vlastnosti, odvodil *Langmuir* (1916) pro **adsorpční izotermu** rovnici ve tvaru:

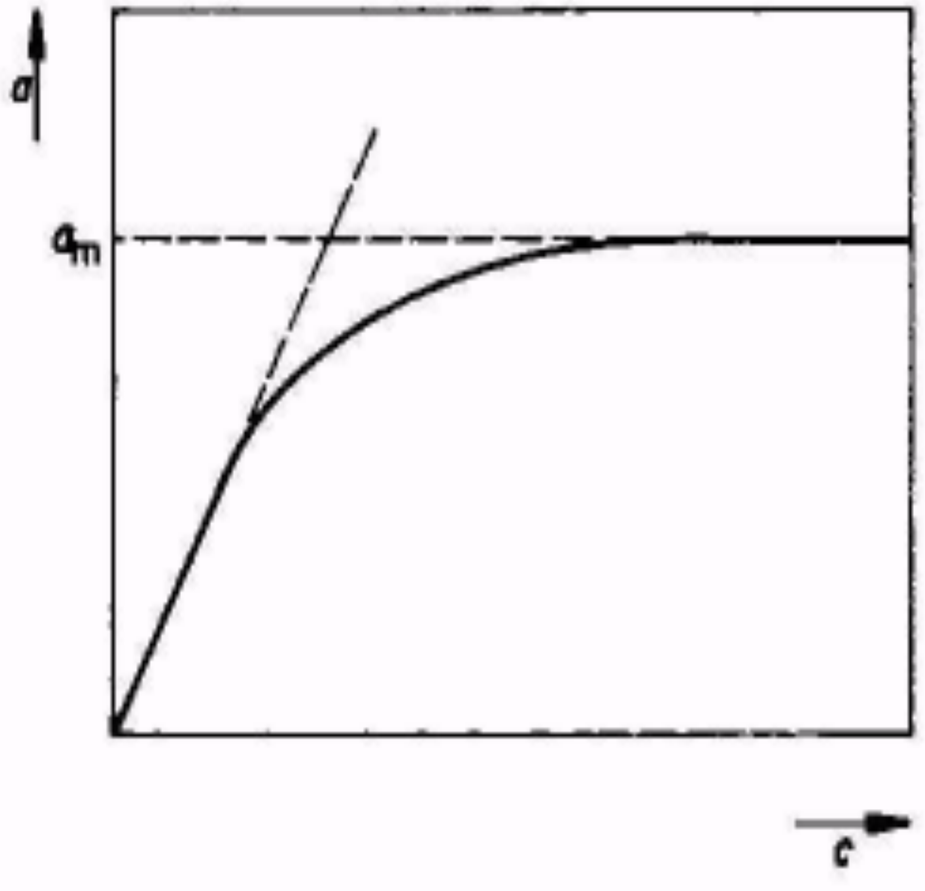
$$a = \frac{a_m \omega c}{1 + \omega c}$$

a *je hmotnost naadsorbované látky,* ***c*** *koncentrace látky v roztoku,*

$\boldsymbol{a_m}$ *a* ***w*** *jsou konstanty, z nichž* a_m *je hmotnost látky potřebné k úplnému pokrytí povrchu adsorbentu o jednotkové hmotnosti monomolekulární vrstvičkou adsorbátu) a* ***w*** *souvisí s adsorpční energií.*

Z rovnice je patrno, že pro malé koncentrace, kdy lze člen **w.**c proti jedničce zanedbat, je adsorbované množství přímo úměrné koncentraci
($a = a_m w.c$ ... přímkový úsek začátku křivky).

Při velkých koncentracích lze naopak zanedbat jedničku proti **w.**c. V této oblasti koncentrací je povrch adsorbentu již prakticky zcela zaplněn, adsorbované množství ***a*** je na koncentraci již nezávislé a dosahuje své maximální hodnoty a_m
($a = a_m$; část křivky limitující k hodnotě a_m).



Adsorpční jevy se významně se uplatňují při **adsorpční chromatografii** a v obdobných separačních metodách.