

12.18. Gibbsove pravidlo fáz. Keď dáme do tej istej nádoby jednu alebo niekoľko látok, niekedy sa vytvorí v nádobe jediné homogénne hmotné prostredie (fáza, pozri čl. 12.1), inokedy vznikne ich niekoľko. Napríklad keď vpustíme do vyčerpanej nádoby postupne niekoľko plynov, ktoré na seba chemicky neúčinkujú, vytvorí sa v nádobe rovnorodá zmes všetkých týchto plynov, teda jediná fáza. Keď však dáme do pôvodne vzduchoprázdnej nádoby dostatočné, avšak nie príliš veľké množstvo nejakej kvapaliny, napríklad vody, vzniknú dve fázy: tekutá voda a nad ňou jej nasýtená para. Vo všeobecnosti z k látok (*komponentov*) možno pri daných podmienkach teploty a tlaku vytvoriť homogénnu alebo heterogénnu sústavu s f fázami, ktorých počet — ako sa hneď presvedčíme — nemôže však byť ľubovoľne veľký, lebo medzi jednotlivými fázami musia byť splnené určité podmienky rovnováhy.

Ako už vieme [rovnica (12.16.9)], za rovnováhy v sústave látok pri všetkých v sústave možných malých zmenách stavu sústavy, uskutočnených za konštantného tlaku a teploty, termodynamická potenciálna energia sústavy ostáva nezmenená. Za rovnováhy je teda

$$(dG)_{p,T} = (dG_1)_{f,T} + (dG_2)_{p,T} + \dots + (dG_f)_{p,T} = 0 \quad (1)$$

kde dG_1, dG_2 atď. sú zmeny termodynamických potenciálnych energií jednotlivých fáz. Keď sa sústava skladá z k komponentov, musíme pripustiť, že každý z nich je prítomný vo všetkých f fázach. Zmena potenciálnej termodynamickéj energie napríklad v i -tej fáze, spôsobená malými zmenami množstiev túto fázu skladajúcich komponentov, uskutočnenými za konštantného tlaku a teploty, je preto vo všeobecnosti

$$\begin{aligned} (dG_i)_{p,T} &= \frac{\partial G_i}{\partial n_{i1}} dn_{i1} + \frac{\partial G_i}{\partial n_{i2}} dn_{i2} + \dots + \frac{\partial G_i}{\partial n_{ik}} dn_{ik} = \\ &= g_{i1} dn_{i1} + g_{i2} dn_{i2} + \dots + g_{ik} dn_{ik} \end{aligned}$$

kde napríklad n_{ij} je počet grammolekúl j -tého komponentu v i -tej fáze a

$$g_{ij} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_{ij}} \right)_{p,T} \quad (2)$$

je tzv. *parciálna molárna termodynamická potenciálna energia* (pozri čl. 12.2), stručnejšie termodynamický potenciál j -tého komponentu v i -tej fáze.

Po zavedení termodynamických potenciálov podmienku (1) rovnováhy v heterogénnej sústave látok môžeme písať v tvare:

$$\sum_i \sum_j g_{ij} dn_{ij} = 0 \quad (3)$$

Keď len v i -tej fáze zmeníme množstvo j -tého komponentu a hodnotu dn_{ij} a súčasne v p -tej fáze množstvo toho istého komponentu o hodnotu $dn_{pj} = -dn_{ij}$, bude zachované v sústave konštantné množstvo j -tého komponentu, teda aj množstvo a zloženie sústavy ako celku. V tomto prípade sa rovnica (3) zjednodušuje na rovnicu

$$g_{ij} dn_{ij} + g_{pj} dn_{pj} = 0$$

alebo, keďže $dn_{pj} = -dn_{ij}$,

$$g_{ij} = g_{pj} \quad (4)$$

Pretože v tomto veľmi významnom výsledku indexy i a p sa vzťahujú na ľubovoľné dve fázy a index j na ktorýkoľvek komponent, rovnica (4) hovorí:

Za rovnováhy v heterogénnej sústave látok termodynamické potenciály ktoréhokoľvek komponentu vo všetkých fázach sústavy sú rovnako veľké.

Keď teda chceme z k komponentov zostaviť sústavu s f fázami tak, aby jednotlivé fázy boli medzi sebou v rovnováhe, musíme splniť rovnosť termodynamických potenciálov jednotlivých zložiek vo všetkých fázach, teda v celku $k(f - 1)$ rovníc.

Termodynamické potenciály ako parciálne derivácie extenzívnych vlastností, termodynamických potenciálnych energií jednotlivých fáz, sú okrem od teploty a tlaku závislé len od pomeru množstiev zložiek v jednotlivých fázach. Termodynamické potenciály zložiek v ktorejkoľvek fáze sú teda funkcie len $(k - 1) + 2$ premenných, takže termodynamické potenciály zložiek sústavy vo všetkých fázach sú funkcie spolu $f(k - 1) + 2$ premenných.

Rozdiel v počte týchto premenných a v počte podmienok, ktoré za rovnováhy v heterogénnej sústave musia byť splnené, je :

$$v = f(k - 1) + 2 - k(f - 1) = k + 2 - f \quad (5)$$

Rovnica (5), ktorú odvodil Gibbs r. 1874, nazýva sa *Gibbsovo pravidlo fáz*. Určuje tzv. *stupeň voľnosti* v sústavy, t. j. počet veličín určujúcich stav sústavy (teplota, tlak a molárne zlomky v jednotlivých fázach), ktoré aspoň v určitom rozsahu možno meniť bez toho, aby to malo za následok zmenšenie počtu fáz sústavy. Podľa počtu stupňov ich voľnosti nazývajú sa sústavy látok *invariantnými* ($v = 0$), *monovariantnými* ($v = 1$), *bivariantnými* ($v = 2$) atď.

Pretože stupeň voľnosti sústavy nemôže byť menší ako nula, z Gibbsovho pravidla fáz vyplýva, že v sústave s k komponentmi môže byť najviac $f = k + 2$ fáz v rovnováhe, teda v sústave vytvorenej len z jednej chemicky čistej látky môžu byť vo vzájomnej rovnováhe najviac $f = 1 + 2 = 3$ fázy.

Úlohy na cvičenie

1. Pracovný stroj pri $n = 1\,200$ ot/min je brzdený vodnou brzdou, pričom moment trenia $D = 500$ kpm. Brzde sa privádza za hodinu 8 m^3 vody 10°C teplej. Akú teplotu má odtiekajúca voda, keď sa celý výkon brzdy využíva na ohrievanie vody? ($76,6^\circ\text{C}$)

2. Zmes plynov sa skladá z vodíka, metánu a kyslíčnika uhoľnatého. Vypočítajte molárne a hmotnostné percentové čísla zložiek, keď ich parciálne tlaky v zmesi sú $0,7$ at, 2 at, $1,3$ at! ($17,5\%$, 50% , $32,5\%$; 2% , 46% , 52%)

3. V zvislom valci s piestom výšky l_0 a prierezu q je plyn pod tlakom p_0 . Aká veľká práca sa vykoná pri zmenšení výšky plynom vyplneného priestoru na $l_0/10$ pri stálej teplote? ($2,3 p_0 q l_0$)

4. Dve grammolekuly dusíka boli stlačené izotermicky z tlaku p_0 na p_1 . Aké množstvo tepla odovzdal pritom plyn termostatu? [$Q = 2RT_0(\ln p_1 - \ln p_2)$]

5. Aký má byť výsledný tlak pri adiabetickej kompresii vzduchu, ak začiatočný tlak je $p_1 = 1$ at, začiatočná teplota $t_1 = 20^\circ\text{C}$ a výsledná teplota má byť $t_2 = 300^\circ\text{C}$? ($p_2 = 10,5$ at)

6. Aký veľký musí byť výkon stroja, ktorý má odoberať veľkému množstvu vody stálej teploty $t_1 = 17^\circ\text{C}$ teplo $Q_1 = 10$ kcal za sekundu a dodávať ho tepelnému radiátoru teploty $t_2 = 46^\circ\text{C}$. Ake množstvo tepla Q_2 sa vcelku odovzdá teplejšiemu zásobníku? ($N = 4,184$ kW, $Q_2 = 11$ kcal/s)

7. Aká je zmena entropie pri zmiešaní 10 g vody teploty $t_1 = 100^\circ\text{C}$ a 20 g vody teploty $t_2 = 15^\circ\text{C}$? ($\Delta S = 0,22$ cal/grad)

8. Pri akej teplote sa topí ľad pod tlakom 10 at, keď latentné teplo topenia ľadu je 80 cal/g, merný objem ľadu $v_1 = 1,09$ cm³/g a merný objem vody $v_2 = 1$ cm³/g? ($t = -0,075^\circ\text{C}$)

13. SÚSTAVY LÁTOK S JEDNOU ZLOŽKOU

13.1. Tri skupenstvá látok. Zo skúsenosti vieme, že vlastnosti látok sú závislé od ich teploty a od tlaku, ktorému sú vystavené. Zmena teploty pri zvolenom tlaku môže mať za následok, že sa zmení aj skupenstvo látky. Pri zväčšovaní teploty za konštantného tlaku pevná látka mení sa (*topením*) obyčajne najprv na kvapalinu, z ktorej po ďalšom zvyšovaní teploty vzniká (*varom*) látka plynného skupenstva, jej para. Význačnou vlastnosťou chemicky čistých látok je, že za daného tlaku ich topenie a pri priaznivých podmienkach aj var nastávajú pri celkom určitých teplotách, ktoré sa nazývajú *teplota (bod) topenia* a *teplota (bod) varu*. Niektoré pevné látky, najmä pri ohrievaní za zníženého tlaku, menia však svoje skupenstvo pri určitej teplote bezprostredne na plynné; hovoríme, že nastáva ich *sublimácia*, a teplota, pri ktorej k tomu dochádza, volá sa *teplota (bod) sublimácie*.

V tabuľke 13.1 sú uvedené teploty a skupenské teplá topenia (za tlaku