

(vzorec 12.17.6). S rastúcou teplotou sa zmenšuje a pri tzv. kritickej teplote (čl. 13.4) sa rovná nule. Trouton objavil, že molekulové teplo vyparovania L za tlaku 760 torrov je úmerné absolútnej teplote varu kvapaliny za tohto tlaku,

$$L = Ml = kT \quad (1)$$

pričom konštanta úmernosti v tomto vzťahu (*Troutonovo pravidlo*) je $k \approx 21$ cal/deg. V *tabuľke 13.2* uvedené teploty a príslušné molekulové teploty varu sú v dobrej zhode s týmto pravidlom.

Pri ochladzovaní látok nastávajú skupenské premeny v opačnom poriadku; pri ochladzovaní pár dochádza ich kondenzáciou najprv k tvorbe kvapaliny, ktorá sa po ďalšom znížení teploty tuhnutím mení na látku pevnú. Pary vzniknuté sublimáciou pri ich ochladzovaní za nezmeneného tlaku kondenzáciou sa však menia priamo na látku pevnú.

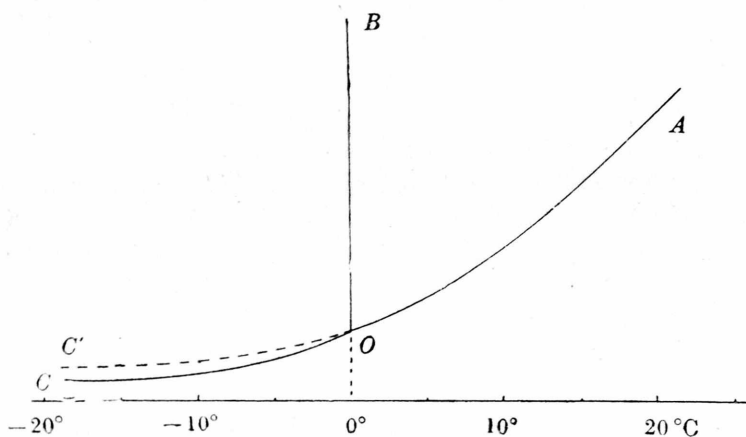
13.2. Fázové diagramy. Podľa Gibbsovho pravidla fáz jedno skupenstvo určitej látky predstavuje sústavu, ktorá má dva stupne voľnosti ($v = k + 2 - f = 1 + 2 - 1 = 2$), čo značí, že teplotu a tlak zvoleného skupenstva možno v určitom rozsahu meniť bez toho, že by nastala premena tohto skupenstva na iné. Keď však teplotu pri zvolenom tlaku (alebo tlak pri zvolenej teplote) zmeníme dostatočne, premena skupenstva — ako už vieme — nastane. Jej rýchlosť (keď nejde o vyparovanie do voľného ovzdušia) závisí hlavne od rýchlosti dodávania (pri premene na skupenstvo vyššie), alebo odoberania (pri premene na skupenstvo nižšie) latentného tepla skupenskej premeny. Pretože pri premene skupenstva sú v rovnováhe už dve fázy tej istej látky, podľa Gibbsovho fázového pravidla chemicky čistá látka pri zmene svojho skupenstva predstavuje sústavu, ktorej stupeň voľnosti je len $v = k + 2 - f = 1 + 2 - 2 = 1$. Táto okolnosť sa prakticky prejavuje v tom, že teplota skupenskej premeny chemicky čistej látky nie je špecifická látková konštanta, tlakom je ale už jednoznačne určená (a naopak).

Rovnica Clapeyronova (12.17.6) vyjadruje závislosť teploty skupenských premien látok od tlaku v tvare diferenciálnom. Diagram, ktorý vyjadruje tieto závislosti graficky, nazýva sa *fázovým diagramom*. Obr. 13.1 predstavuje fázový diagram vody. Krivka OA (tzv. *krivka vyparovania*) vyjadruje v tomto diagrame závislosť napätia tzv. *nasýtených* vodných pár od teploty, čiže závislosť tlaku od teploty, za ktorého sú vodné pary pri danej teplote v rovnováhe s kvapalnou vodou. Pri vode mierne vľavo naklonená krivka OB (tzv. *krivka tuhnutia*) sa vzťahuje na rovnováhu medzi vodou a ľadom, a krivka OC (*krivka sublimácie*) na rovnováhu medzi ľadom a vodnými parami.

Pretože každý bod na krivke OA svojimi súradnicami určuje teplotu a tlak, pri ktorých sú vodné pary v rovnováhe s kvapalnou vodou, a každý bod na

krivke OB teplotu a tlak, pri ktorých sú v rovnováhe voda a ľad, spoločný bod týchto kriviek, tzv. trojný bod O , svojimi súradnicami určuje teplotu a tlak, pri ktorých môžu byť v rovnováhe všetky tieto tri skupenstvá vody. Týmto bodom musí preto nutne prechádzať aj krivka OC , ktorá vyjadruje rovnováhu medzi ľadom a vodnými parami.

Existencia trojných bodov na fázových diagramoch, ktorých súradnice nie sú už premenné veličiny, ale špecifické látkové konštanty, vyplýva bezprostredne aj z Gibbsovoho pravidla fáz, podľa ktorého — ako sme to už pripomenuli na konci čl.12.18 — sústava s jedným komponentom a s tromi fázami je



Obr. 13.1

invariantná. Trojný bod O na obr.13.1 svojou polohou určuje teplotu 0,0075 °C a tlak 4,6 torrov, hodnoty teploty a tlaku, pri ktorých a len pri týchto môžu byť v rovnováhe ľad, voda a vodná para.

V tejto súvislosti treba pripomenúť, že niektoré látky sú schopné vytvárať nielen jednu, ale aj niekoľko pevných fáz, líšiacich sa obsahom vnútornej energie a entropie a kryštálovou štruktúrou. Voda vytvára napríklad 6 rôznych pevných fáz, z ktorých každá je stála v inej oblasti tlaku a teploty na fázovom diagrame. Vo fázových diagramoch takýchto látok je niekoľko trojných bodov.

Na obr. 13.1 vidíme aj krivku OC' , ktorá vyjadruje závislosť napätia nasýtených vodných pár od teploty nad tzv. *podchladenou* vodou. Kvapalná fáza sama osebe môže totiž jestvovať aj pod bodom topenia príslušnej fázy tuhej, nachádza sa však v tzv. stave metastabilnom. Keď napríklad do podchladenej kvapalnej vody (vodu zbavenú vzduchu možno podchladíť až na -10 °C)

vhodíme malý úlomok ľadu, začne takáto voda ihneď tuhnúť, pričom súčasne uvoľňované skupenské teplo tuhnutia spôsobuje, že sa teplota zmesi ľadu a vody rýchle zvýši až na normálnu teplotu topenia ľadu, t. j. $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Podobným javom, ako je podchladenie kvapaliny, je aj jej *prehriatie* a vznik tzv. *presýtených* pár. Pri určitej teplote môžu na vodrovnej hladine kvapaliny vznikáť pary len s určitým najvyšším tlakom, ktorý je určený krivkou vyparovania kvapaliny. Keď teplota napríklad v otvorenej nádobe ohrievanej kvapaliny je už taká vysoká, že sa príslušné napätie jej nasýtených pár (určené krivkou vyparovania) rovná súčasne panujúcemu barometrickému tlaku, kvapalina sa môže prudko odparovať na svojom voľnom povrchu. Ale na to, aby sa varila, t. j. aby vznikali bubliny pary vo vnútri kvapaliny, je potrebné, aby teplota kvapaliny bola vyššia. Za mechanickej rovnováhy v bubline pary, ktorá sa vytvorila v určitej hĺbke pod hladinou kvapaliny, musí totiž panovať tlak, ktorý je väčší než tlak barometrický. Je zväčšený o tlak hydrostatický, daný polohou bubliny pod hladinou kvapaliny, a o príspevok povrchového napätia na povrchu bubliny, ktorý — podľa vzorca (7.9.3) na str. 269 — je tým väčší, čím je polomer bubliny menší. V dôsledku týchto okolností môže sa kvapalina prehriať aj o niekoľko stupňov. Keď potom, pri vyššej teplote, var predsa nastane, je veľmi prudký, lebo raz vzniknutá bublina pary sa už ďalej zväčšuje veľmi ľahko. Prehrievanie kvapalín zamedzujeme tak, že dávame do nich predmety s ostrými hranami, na ktorých sa zárodky bublín ľahšie môžu vytvárať.

Vznik presýtených pár má podobnú príčinu ako prehrievanie kvapalín. Touto príčinou je okolnosť, že napätie nasýtených pár nad vypuklým povrchom kvapaliny je väčšie ako nad rovným povrchom. Veľmi malé kvapôčky kvapaliny môžu byť preto pri danej teplote v rovnováhe len s parou, ktorej tlak (v prípade, že para je zmiešaná s nejakým plynom, napr. so vzduchom, pod jej tlakom treba tu rozumieť jej tlak parciálny) je väčší ako tlak nasýtených pár nad rovným povrchom kvapaliny. Vodné pary vo vzduchu pri jeho ochladení počínajú sa zrážať na čiastočkách prachu, ktoré predstavujú vhodné kondenzačné jadrá. Vo vzduchu, ktorý bol dokonale zbavený prachu, kondenzujú vodné pary, až keď ich parciálny tlak je asi štyri razy taký veľký ako napätie nasýtených vodných pár nad rovným povrchom; kondenzujú potom na iónoch, ktoré sú vo vzduchu prítomné.

Príklad 1. Odvodíme Clausius-Clapeyronovu rovnicu pomocou rovnice (12.18.4), ktorá v prípade sústavy s jedným komponentom hovorí, že za rovnováhy medzi dvoma fázami tej istej látky jej termodynamické potenciály v oboch fázach sú rovnako veľké.

Nech sú tieto potenciály g_1 a g_2 , pričom za rovnováhy medzi fázami je

$g_1 = g_2$, t. j. podľa 2. rovnice Gibbsovej a Helmholtzovej, napísanej pre grammolekulu látky,

$$h_1 + T \left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_p = h_2 + T \left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_p$$

Keď zmeníme teplotu a potom aj tlak tak, aby zmenou teploty porušená rovnováha medzi fázami bola dodatočnou zmenou tlaku obnovená, príslušné zmeny potenciálov g_1 a g_2 budú splňovať rovnicu $dg_1 = dg_2$. Je preto správna rovnica

$$\frac{\partial g_1}{\partial p} dp + \frac{\partial g_1}{\partial T} dT = \frac{\partial g_2}{\partial p} dp + \frac{\partial g_2}{\partial T} dT$$

alebo

$$\left(\frac{\partial(g_1 - g_2)}{\partial T} \right)_p dT = \left(\frac{\partial(g_2 - g_1)}{\partial p} \right)_T dp$$

Zo všeobecne platného vyjadrenia diferenciálu termodynamického potenciálu (pozri čl. 12.17), $dg = v dp - s dT$, kde v je objem grammolekuly a s jej entropia, vyplýva, že $\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v$. Latentné teplo premeny skupenstva 1 na skupenstvo 2 [teplo prijaté za konštantného tlaku sa rovná súčasnému zväčšeniu entalpie sústavy, pozri odvedenie vzorca (12.6.4) na str. 427] je preto

$$l = h_2 - h_1 = T \left(\frac{\partial(g_1 - g_2)}{\partial T} \right)_p = T(v_2 - v_1) \frac{dp}{dT} \quad (1)$$

Pri premene skupenstva kondenzovaného (pevného alebo kvapalného) na plynný objem kondenzovaného skupenstva v_1 vzhľadom na objem plynného skupenstva v_2 môžeme zanedbať. Keď tento objem vyjadríme súčasne podľa stavovej rovnice, dostávame rovnicu Clapeyronovu v približne platnom tvare

$$l = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT} \quad (2)$$

alebo

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{l}{RT^2} \quad (3)$$

13.3. Nasýtené a prehriate pary. Predstavme si, že na dne valcovitej nádoby s piestom (obr.13.2) je niečo kvapaliny, nad ktorou v rovnováhe s ňou sa nachodí jej tzv. *nasýtená para*. Podľa Gibbsovoho fázového pravidla takéto sústava má len jeden stupeň voľnosti, takže teplotou sústavy je už úplne určený v sústave panujúci tlak a obrátene. V dôsledku toho pri zvolenej tep-