

$g_1 = g_2$, 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

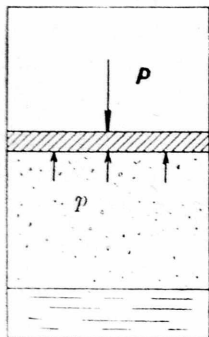
$$l = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT} \quad (2)$$

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 takáto 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-

lote sila P pôsobiaca na piest z vonkajšej strany má už jednoznačne určenú hodnotu, ktorá sa rovná súčnu prierezu valca a napätia nasýtených pár danej kvapaliny pri zvolenej teplote. Keď pri nezmenenej teplote silu P zväčšíme, všetky pary skondenzujú a vo valci bude len kvapalná fáza. Keď, naopak, silu P zmenšíme, kvapalina sa vyparí úplne a vzniknuté pary sa rozpnú natoľko, aby ich tlak bol v rovnováhe s vonkajšou silou P . Takéto pary sa volajú *parami prehriatymi*, lebo ich teplota je vyššia ako teplota zodpovedajúca ich zmenšenému tlaku na krivke vyparovania.

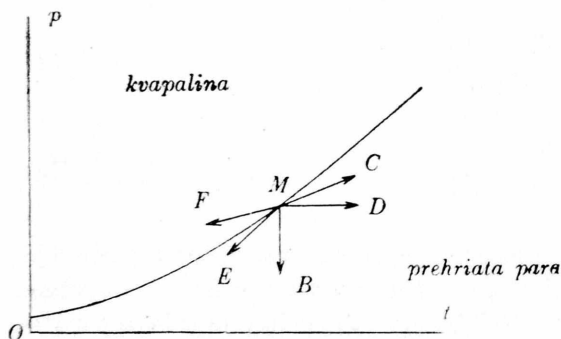


Obr. 13.2

Predstavme si teraz, že za rovnováhy medzi kvapalinou a jej nasýtenou parou potrebným vysunutím piesta pri nezmenenej teplote sme dosiahli, že sa práve všetka kvapalina vyparila. Vo valci pod piestom máme potom len paru, ktorá však pri danej teplote je ešte stále nasýtená. Jej stav je preto určený bodom vo fázovom diagrame, ktorý leží na krivke vyparovania (bod M na obr. 13.3). Môžeme ju zmeniť na prehriatu paru troma význačnými spôsobmi: a) izotermickým zväčšením jej objemu, znázorneným na obr. 13.3 úsečkou MB , čím sa tlak pár zmenší; b) ohriatím za konštantného tlaku (úsečka MD) a c) ohriatím v konštantnom objeme (úsečka MC).

V tomto poslednom prípade totiž tlak pár sa síce zväčší, ale menej ako napätie pár nasýtených.

Keď sa objem nasýtenej pary zväčšuje adiabaticky, nemožno len z fázového diagramu určiť, či sa para stane prehriatou alebo presýtenou. Adiabatickou expanziou zníži sa totiž súčasne tlak aj teplota pary. Keď tlak znížený touto expanziou je menší ako napätie nasýtených pár pri zníženej teplote (na obr. 13.3 úsečka ME), pary sa stanú prehriatymi; tak sa chovajú napríklad pary éteru. Najčastejšie však adiabatickou expanziou nasýtených pár klesne ich tlak

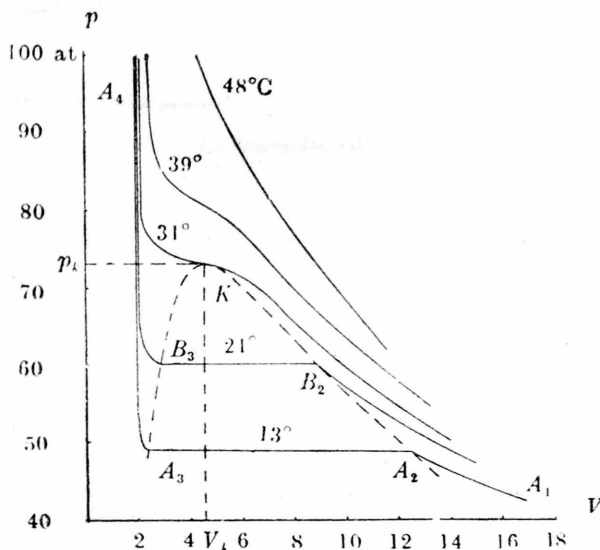


Obr. 13.3

menej, než to zodpovedá súčasnému zníženiu ich teploty (úsečka MF), takže sa pary stanú presýtenými a začnú kondenzovať obyčajne na čiastočkách prachu v podobe hmly. Tak sa správajú najmä vodné pary, ktoré sa pri adiabatickej expanzii menia na takzvanú *vlhku*, t. j. s kvapôčkami kvapaliny zmiešanú, nasýtenú paru a pri adiabatickej kompresii na prehriatu paru.

Keď chceme, aby sa napríklad 1 g nasýtenej vodnej pary kompresiou premenil na nasýtenú paru teploty o 1 °C vyššej, musíme parám súčasne odobrať teplo, t. j. dodať záporné teplo c' . Toto teplo c' sa nazýva merným teplom nasýtených par, ktoré pre vodné pary pri teplote 100 °C je $c' = -1,08 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$. Pri nasýtených parách éteru podľa toho, čo sme o nich pred chvíľkou povedali, toto teplo je — samozrejme — kladné.

13.4. Skvapalňovanie plynov. Grafický obraz závislosti všestranného vonkajšieho tlaku pôsobiaceho na zvolené, napríklad jednotkové, množstvo látky od objemu látky pri konštantnej teplote nazýva sa jej izotermou. Majme na mysli nejakú chemicky čistú látku, ktorá pri zvolenej teplote môže byť



Obr. 13.4

v skupenstve plynnom aj kvapalnom. Pri laboratórnej teplote môže to byť napríklad CO_2 . Keď sa takáto látka nachodí v nádobe s pomerne veľkým objemom, napríklad vo valci s posunovateľným piestom, jej skupenstvo je plynné. Zmenšovanie objemu za stálej teploty má za následok, že sa tlak najprv zväčšuje. Na izoterme kysličníka uhličitého (obr. 13.4), ktorá zodpovedá teplote $t_1 = 13,0 \text{ } ^\circ\text{C}$, toto zväčšovanie tlaku je vyjadrené časťou A_1A_2 . Keď však tlak dosiahne hodnotu rovnajúcu sa napätiu nasýtených pár nad kvapalnou fázou pri danej teplote (bod A_2), vzniknú prvé kvapôčky kvapaliny, nastáva kondenzácia. Pri ďalšom zmenšovaní objemu na prechode zo stavu A_2 do stavu A_3 tlak vo valci sa nemení a rovná sa stále napätiu nasýtených