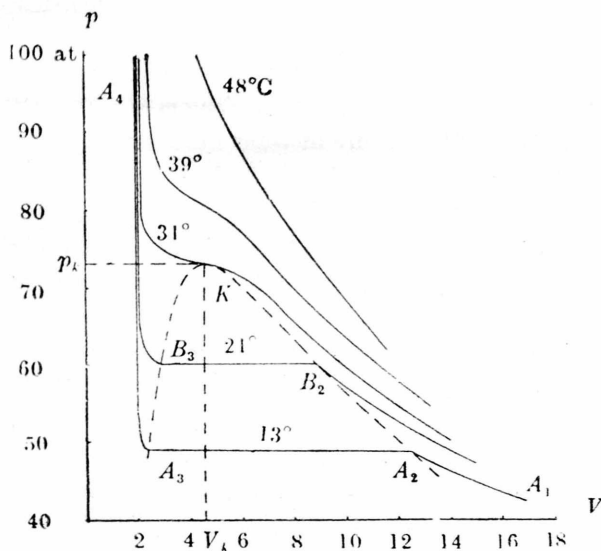


Keď chceme, aby sa napríklad 1 g nasýtenej vodnej pary kompresiou premenil na nasýtenú paru teploty o 1 °C vyššej, musíme parám súčasne odobrať teplo, t. j. dodať záporné teplo c' . Toto teplo c' sa nazýva merným teplom nasýtených par, ktoré pre vodné pary pri teplote 100 °C je $c' = -1,08 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$. 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

pár kondenzáciou vznikajúcej kvapaliny, lebo vo vaei je teraz v rovnováhe kvapalina so svojou parou. Je to umožnené tým, že sa plynná fáza s malou hustotou mení na kvapalnú fázu, ktorej hustota vo všeobecnosti je podstatne väčšia. Keď však potrebným zmenšením objemu je už všetka pôvodne plynná látka premenená na kvapalinu (stav A_3), ďalšie zmenšovanie objemu má už za následok, že sa tlak rýchle zväčšuje, lebo stlačiteľnosť kvapalín je malá. Lomená čiara $A_1A_2A_3A_4$ na obr. 13.4 je teda izoterma, ktorá vyjadruje závislosť tlaku CO_2 od jeho objemu pri konštantnej teplote $t_1 = 13^\circ\text{C}$. Opakovaním opísaného pokusu pri rôznych teplotách dostali by sme rad izoterm, ako sú z nich niektoré znázornené na obr. 13.4. Pozorujeme na nich, že so stúpajúcou teplotou sa ich vodorovné úseky, ktoré zodpovedajú kondenzácii (alebo pri zväčšovaní objemu vyparovaniu), skracujú, až sa napokon pri určitej, tzv. kritickej teplote skrátia na nulu. Príslušný stav (na obr. 13.4 bod K) nazýva sa *kritickým*. Je charakterizovaný *kritickou teplotou* t_k , *kritickým tlakom* p_k a *kritickým merným objemom* v_k . Pre CO_2 sú tieto hodnoty $t_k = 31^\circ\text{C}$, $p_k = 73$ atm a objem toho množstva CO_2 , ktoré za normálnych podmienok má objem 1 cm^3 , je v kritickom stave $0,0044\text{ cm}^3$.

V tabuľke 13.3 sú uvedené kritické hodnoty niektorých látok, kritická teplota t_k v $^\circ\text{C}$, kritický tlak p_k v atm ($1\text{ atm} = 760$ torr) a kritický objem v_k v cm^3 , vzťahujúci sa na také množstvo látky, ktorého objem v plynnom skupenstve za normálnych podmienok (0°C , 760 torr) je 1 cm^3 .

Čiara, ktorá spája koncové body vodorovných úsekov jednotlivých izoterm, nazýva sa *hraničnou čiarou*. Jej ľavá vetva, ktorá prechádza bodmi značiacimi

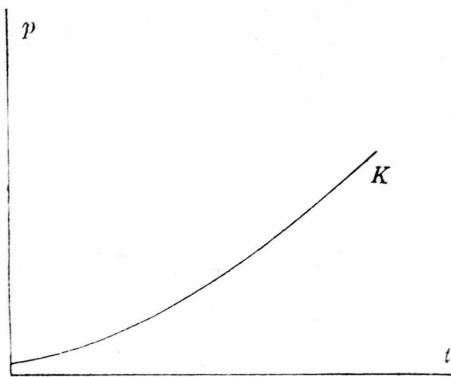
Tabuľka 13.3

Kritické hodnoty niektorých látok

| Látka | t_k | p_k | v_k |
|--|----------------|-------|---------|
| Hélium He | -267° | 2,3 | 0,00299 |
| Vodík H_2 | $-239,9^\circ$ | 15 | 0,00272 |
| Dusík N_2 | $-147,2^\circ$ | 33 | 0,00517 |
| Kyslík O_2 | -118° | 50 | 0,00426 |
| Kysličník uhličitý . . . CO_2 | $+31^\circ$ | 73 | 0,0044 |
| Amoniak NH_3 | $+133^\circ$ | 115 | 0,0048 |
| Kysličník siričitý SO_2 | $+157^\circ$ | 79 | 0,0059 |
| Éter $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ | $+194^\circ$ | 35,8 | 0,0158 |
| Alkohol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | $+243^\circ$ | 62,7 | 0,0071 |
| Benzén C_6H_6 | $+288,5^\circ$ | 47,9 | 0,0161 |
| Voda H_2O | $+374^\circ$ | 217,5 | — |

pri zväčšovaní objemu začiatok vyparovania (na obr. 13.4 body A_3 , B_3 a K), nazýva sa *dolnou hraničnou čiarou*; vetva pravá, ktorá prechádza bodmi, v ktorých pri znižovaní objemu začína kondenzácia (na obr. 13.4 body A_2 , B_2 a K), nazýva sa *hornou hraničnou čiarou*. Hraničná čiara v diagrame izoterm (v p - V diagrame) oddeľuje stavy, v ktorých sú v rovnováhe plynná a kvapalná fáza od stavov značiacich jestvovanie len jednej fázy.

Pri kritickej teplote stráca sa rozdiel medzi plynnou a kvapalnou fázou. V kritickom stave sa stávajú rovnakými nielen merný objem plynnej a kvapalnej fázy, ale aj všetky ich ostatné vlastnosti. Stráca sa preto aj rozhranie medzi obidvoma týmito fázami a povrchové napätie v tomto rozhraní sa stáva rovným nule. Z týchto príčin krivka vyparovania vo fázovom diagrame, ktorá vyjadruje závislosť napätia nasýtených pár od teploty a oddeľuje oblasť kvapalného stavu od oblasti stavu plynného, nepokračuje bez ohraňovania, ale je ukončená bodom (na obr. 13.5 bod K), ktorého súradnice určujú O kritickú teplotu a kritický tlak.



Obr. 13.5

Kritický stav plynov poznal už Cagniard de La Tour (1822). Podrobnejšie sa ním zaoberali Andrews, Amagat, Olszewski a Wroblewski.

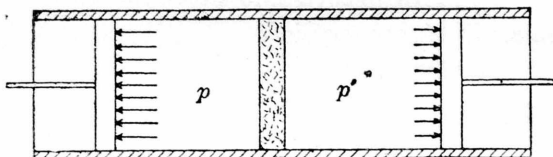
Andrews navrhol, aby sa pre plynné skupenstvo nad kritickou teplotou príslušnej látky používal názov *plyn* a pod kritickou teplotou názov *para*. Pri používaní týchto pomenovaní je CO_2 pri obvyklých teplotách, keď nie je príliš stlačený, parou, avšak nad 31°C je za každého tlaku plynom. Pri používaní týchto názvov platí tiež veta: *Pary možno skvapalniť stlačením bez zmeny ich teploty, plyny však musia byť aj ochladené pod ich kritickú teplotu.*

Skutočnosť, že nad kritickou teplotou látky niet rozdielu medzi jej plynnou a kvapalnou fázou, bola príčinou, že sa ani tlakom niekoľko tisíc atmosfér dlho nepodarilo skvapalniť niektoré plyny (kyslík, dusík, vodík a niektoré iné), ktorých kritické teploty sú veľmi nízke a ktoré boli preto nazvané plynmi *permanentnými*. Pri prvých pokusoch o skvapalnenie aj týchto plynov ich súčasné ochladzovanie pomocou obvyklých chladivých zmesí (pozri čl. 14.6) nepostačovalo totiž na zníženie ich teploty pod ich kritickú teplotu. Pri neskorších, už úspešných pokusoch o skvapalnenie permanentných plynov sa najskôr používala tzv. *kaskádová metóda*. Najprv sa silným stlačením skvapalnil plyn, ktorého kritická teplota je vyššia ako asi 20°C . Prudkým vyparo-

vaním takto vzniknutej kvapaliny znížila sa potom jej teplota pod kritickú teplotu iného, ťažšie skvapatelného plynu atď.

Dnes sa na skvapaľňovanie aj permanentných plynov používa technicky omnoho jednoduchšia metóda *Lindeho*, založená na ireverzibilnej adiabetickej expanzii reálneho plynu, pri ktorej sa využíva tzv. *Joulov a Thomsonov jav*.

Pri pozorovaní tohto javu plyn, ktorého absolútna teplota je T , na jednej strane pórovitej steny (obr. 13.6) sa udržiava pod tlakom p , pričom preniká na druhú stranu steny, kde sa udržiava tlak $p' < p$ a pozoruje teplota T' . Celé zariadenie je od svojho okolia tepelne dokonale izolované a aj pórovitá stena je zhotovená tak, aby teplo zle prepúšťala.



Obr. 13.6

Pri prechode 1 grammolekuly plynu cez pórovitú stenu na strane väčšieho tlaku vykoná sa práca pV a na strane druhej sa získa práca $p'V'$. Pretože plyn je od svojho okolia tepelne izolovaný, rozdiel týchto prác sa rovná zväčšeniu vnútornej energie 1 grammolekuly plynu pri jej prechode cez pórovitú stenu,

$$pV - p'V' = U' - U$$

alebo

$$U + pV = U' + p'V'$$

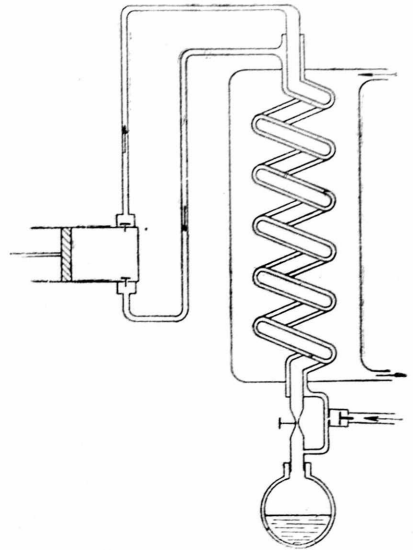
t. j. $H' = H$. Opísaná ireverzibilná expanzia prebieha teda za konštantnej entalpie plynu. Ak sa s tlakom p' blížíme k tlaku p , aj teplota T' sa blíži k teplote T . Hraničná hodnota

$$\mu = \lim_{p' \rightarrow p} \frac{T' - T}{p' - p} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (1)$$

sa volá *Joulov a Thomsonov koeficient*, ktorý pri väčšine plynov v širokom rozsahu teploty je kladný. To znamená, že väčšina plynov sa pri svojej adiabetickej ireverzibilnej expanzii ochladzuje. Pri vodíku a hélíu pri takejto expanzii, uskutočnenej pri obyčajnej teplote, nastáva však slabé ohriatie, a až pod určitou, tzv. *inverznou teplotou* nastáva normálne ochladzovanie. Joulov a Thomsonov koeficient pri kyslíku a dusíku je približne $0,25 \text{ }^\circ\text{C/at}$, pri CO_2 asi $0,75 \text{ }^\circ\text{C/at}$.

V Lindeho zariadení (obr. 13.7) pri skvapaľňovaní vzduchu vzduch stlačený na 200 at expanduje v tzv. škrtiacom ventile na nižší tlak asi 20 at, pričom sa ochladzuje asi o 45 °C. Toto ochladenie však ešte nepostačuje na skvapalnenie, a preto sa ochladený vzduch vedie nazad do kompresora tak, aby súčasne ochladzoval iné, ku škrtiacemu ventilu postupujúce množstvo vzduchu. Po nejakom čase trvania tohto procesu ochladí sa vzduch natolko, že pri expanzii v škrtiacom ventile skvapalnie.

Pri skvapaľňovaní vodíka a hélia pomocou Lindeho zariadenia musia sa tieto plyny v chladiči ochladzovať pod ich inverznú teplotu.

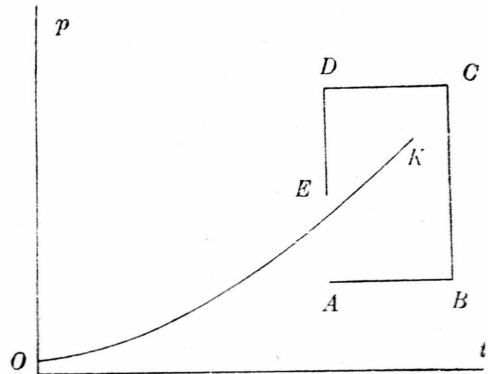


Obr. 13.7

13.5. Van der Waalsova rovnica.

Existencia kritického stavu umožňuje premeniť plynnú fázu každej látky na kvapalnú bez kondenzácie týmto postupom: Paru, ktorej stav je vo fázovom diagrame určený napríklad bodom *A* (obr. 13.8), pri stálom tlaku ohrejeme najprv na teplotu vyššiu, než je kritická (dej *AB*), vzniknutý plyn stlačíme potom izotermicky na tlak vyšší, než je kritický (dej *BC*), plyn za tohto tlaku ochladíme pod kritickú teplotu (dej *CD*) a nakoniec tlak pary prípadne izotermicky opäť ešte znížime (dej *DE*).

Obráteným postupom, na ceste *EDCBA*, môžeme kvapalnú fázu premeniť na plynnú bez vyparovania. Táto okolnosť naznačuje, že kvapalná a plynná fáza určitej látky mohli by mať spoločnú stavovú rovnicu. Pretože vo veľkých zriedeniach všetky plyny spĺňajú stavovú rovnicu ideálneho plynu, spoločná stavová rovnica plynnej a kvapalnej fázy skutočnej látky musí mať taký tvar, že keď sa vzťahuje na 1 grammolekulu, s rastúcim objemom prechádza na rovnicu $pV = RT$. Z rôznych návrhov na takúto rovnicu sa najlepšie osvedčila stavová rovnica van der Waalsova.



Obr. 13.8