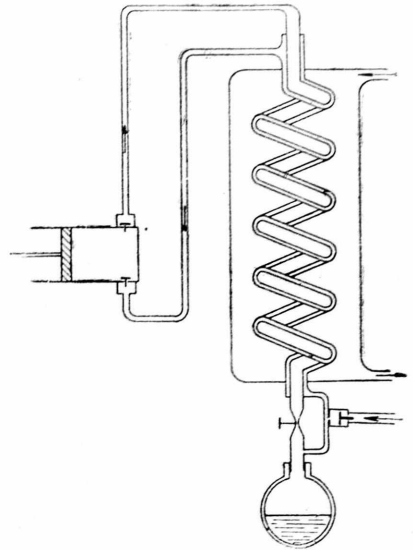


V Lindeho zariadení (obr. 13.7) pri skvapalňovaní vzduchu vzduch stlačený na 200 at expanduje v tzv. škrtiacom ventile na nižší tlak asi 20 at, pričom sa ochladzuje asi o 45 °C. Toto ochladenie však ešte nepostačuje na skvapalnenie, a preto sa ochladený vzduch vedie nazad do kompresora tak, aby súčasne 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 skvapalňovaní vodíka a hélia pomocou Lindeho zariadenia musia sa tieto plyny v chladiči ochladzovať pod ich inverznú teplotu.

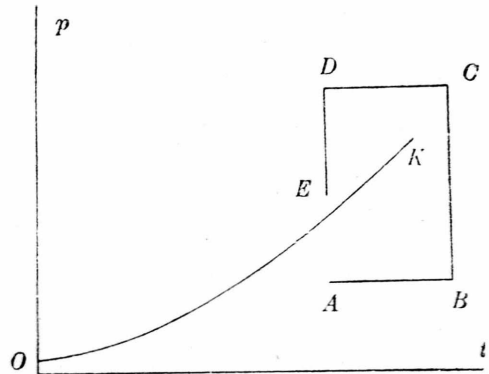


Obr. 13.7

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

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (1)$$

v ktorej a a b sú konštanty, pre každý plyn iné.

K tlaku p pridaný člen a/V^2 , tzv. *vnútorný* alebo *kohézny tlak*, vystihuje vzájomnú príťažlivosť molekúl. Každá z molekúl, ktoré sa nachodia v tenkej vrstve nad plošnou jednotkou steny nádoby s plynom, podlieha príťažlivej sile f , smerujúcej do vnútra nádoby, tým väčšej, čím je koncentrácia molekúl plynu väčšia, teda čím je objem plynu menší, $f = k \frac{1}{V}$. Príťažlivá sila F , ktorá účinkuje na plošnú jednotku spomenutej tenkej vrstvy pri stene nádoby, je však vcelku aj tým väčšia, čím väčší je počet molekúl n v tejto vrstve, ktorý je tiež nepriamo úmerný objemu plynu. Preto

$$F = nf = k' \frac{1}{V} f = kk' \frac{1}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

Od objemu V vo van der Waalsovej rovnici odčítaný člen vyjadruje skutočnosť, že molekuly plynu majú svoj vlastný objem. Objem, v ktorom sa molekuly plynu môžu voľne pohybovať, je preto menší ako plynom zdanlivo vyplnený objem, pre grammolekulu plynu o hodnotu b .

Vo van der Waalsovej rovnici konštanty a a b treba pre každý plyn určiť osobitne, na základe výsledkov vhodne zvolených pokusov. Výhodné je postupovať takto: Skutočná izoterma reálneho plynu, vzťahujúca sa na jeho kritickú teplotu, vyznačuje sa tým, že v kritickom bode má bod obratu s vodorovnou dotyčnicou (pozri *obr. 13.4*). Konštanty a a b možno preto počítať z podmienok, aby aj podľa van der Waalsovej rovnice v kritickom stave bolo $\frac{dp}{dV} = 0$ aj $\frac{d^2p}{dV^2} = 0$. Z tejto rovnice, ktorú môžeme písať aj v tvare

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (a)$$

vyplýva:

$$\frac{dp}{dV} = -RT(V - b)^{-2} + 2aV^{-3}$$

$$\frac{d^2p}{dV^2} = 2RT(V - b)^{-3} - 6aV^{-4}$$

Z rovníc

$$\frac{RT_k}{(V_k - b)^2} = \frac{2a}{V_k^3} \quad (b)$$

a

$$\frac{RT_k}{(V_k - b)^3} = \frac{3a}{V_k^4} \quad (c)$$

delením dostávame $(V_k - b) = \frac{2}{3} V_k$, alebo

$$V_k = 3b \quad (2)$$

Dosadením tohto výsledku do rovnice (b) dostávame rovnicu

$$\frac{RT_k}{4b^2} = \frac{2a}{27b^3}$$

z ktorej pre kritickú teplotu vychodí :

$$T_k = \frac{8a}{27bR} \quad (3)$$

Podľa rovnice (a) kritický tlak plynu je teda

$$p_k = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2} \quad (4)$$

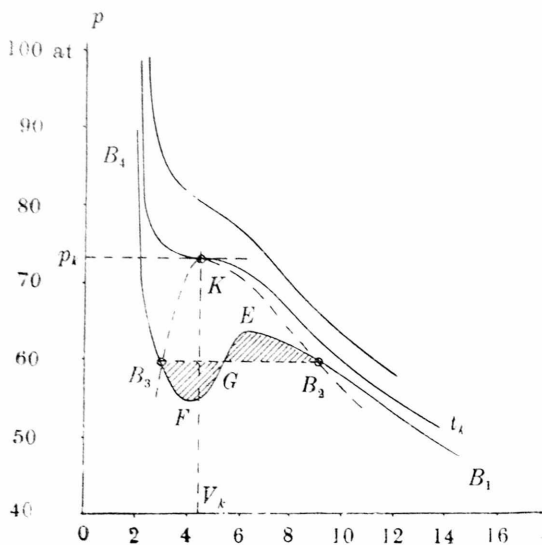
Z rovníc (2), (3) a (4) vyplývajú vzťahy

$$a = 3p_k V_k^2, \quad b = \frac{1}{3} V_k, \quad R = \frac{8V_k p_k}{3T_k} \quad (5)$$

Kritický objem grammolekuly plynu V_k možno však stanoviť len s malou presnosťou, lebo izoterma v kritickom bode je rovnobežná s osou objemu. Konštanty a a b treba preto vypočítať z rovníc (3) a (4), v ktorých okrem plynovej konštanty R sa nachodí len kritický tlak a kritická teplota. Vychodí :

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_k^2}{p_k}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_k}{p_k} \quad (6)$$

Van der Waalova rovnica s takto určenými konštantami a a b dobre vyjadruje vlastnosti skutočných plynov nad ich kritickou teplotou. Vzhľadom na objem V je to síce rovnica tretieho stupňa, avšak pri týchto teplotách a akomkoľvek tlaku má iba jeden reálny koreň, ktorý objem plynu pri takto zvolenej teplote a tlaku jednoznačne a pomerne správne určuje. Pri teplotách ležiacich pod kritickou teplotou priebeh skutočných izoterm je však podstatne iný než podľa rovnice van der Waalovej. Zatiaľ čo na skutočných izotermách



Obr. 13.9

pri týchto teplotách máme vodorovné úseky, ktoré značia kondenzáciu alebo vyparovanie za konštantného tlaku, izotermy vyplývajúce z van der Waalsovej rovnice, ktorá pri týchto teplotách objem plynu v závislosti od jeho tlaku určuje trojznačne, namiesto takýchto úsekov vykazujú maximum, minimum a bod obratu (obr. 13.9). Podľa Maxwella túto časť izoterm vyplývajúcich z van der Waalsovej rovnice treba nahradiť vodorovnou úsečkou vedenou tak, aby plochy ohraničené touto úsečkou a izotermou boli rovnako veľké (na obr. č. 13.9 vyšrafované plochy GB_3FG a GB_2EG).

Zo stavovej rovnice van der Waalsovej, v ktorej sa nachodia dve individuálne látkové konštanty a a b , možno odvodiť tzv. *redukovanú rovnicu stavovú* zavedením redukovaného tlaku π , redukovaného objemu φ a redukovanej teploty ϑ , určených vzorcami

$$\pi = \frac{p}{p_k}, \quad \varphi = \frac{V}{V_k}, \quad \vartheta = \frac{T}{T_k} \quad (7)$$

Podľa týchto vzorcov $p = \pi p_k$, $V = \varphi V_k$ a $T = \vartheta T_k$. Dosadením týchto vyjadrení tlaku, objemu a teploty do rovnice (1), keď použijeme aj vzorec (5), dostaneme po jednoduchšej úprave rovnicu

$$\left(\pi + \frac{3}{\varphi^2}\right)(3\varphi - 1) = 8\vartheta \quad (8)$$

Pretože v tejto rovnici už niet nijakých konštant, ktoré by sa vzťahovali na určitú látku, má rovnica (8) všeobecnú platnosť. To značí, že pri rovnakej redukovanej teplote a rovnakom redukovanom tlaku majú všetky látky aj rovnaký redukovaný objem.

14. SÚSTAVY LÁTOK S DVOMA ZLOŽKAMI

14.1. Všeobecné pripomienky. Homogénna zmes dvoch chemicky čistých látok sa nazýva ich *roztokom* (v širšom slova zmysle). Skupenstvo roztoku môže byť pevné, kvapalné aj plynné. Podľa Gibbsovho fázového pravidla