



Obr. 13.9

pri týchto teplotách máme vodorovné úseky, ktoré značia kondenzáciu alebo vyparovanie za konštantného tlaku, izotermy vyplývajúce z van der Waalovej 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 Waalovej 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 Waalovej, 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

stupň voľnosti roztoku vytvoreného z dvoch zložiek je $v = k + 2 - f = 2 + 2 - 1 = 3$. Ľubovoľne možno voliť teplotu, tlak a až po určité hranice, určené vzájomnou rozpustnosťou látok, aj zloženie roztoku. Sústavou s dvoma komponentami a s jednou fázou je napríklad roztok kuchynskej soli vo vode.

Dve fázy vytvorené z dvoch komponentov predstavujú sústavu, ktorej stupň voľnosti je $v = k + 2 - f = 2 + 2 - 2 = 2$. Teplotou a tlakom je už určené zloženie obidvoch fáz vo vzájomnej rovnováhe, alebo zložením jednej fázy a teplotou je už určený tlak i zloženie druhej fázy a pod. Sústavou s dvoma komponentami a dvoma fázami je napríklad vodný roztok neprchavej pevnej látky v rovnováhe s nasýtenými parami rozpúšťadla. Inou takouto sústavou sú dve stýkajúce sa kvapaliny, ktoré sa nerozpúšťajú v každom pomere, napríklad voda a éter, pravda, pod dostatočne veľkým tlakom, aby sa nemohla vytvoriť plynná fáza, zmes pár vody a éteru. Za rovnováhy, keď sústava bola vytvorená s použitím dostatočného množstva vody aj éteru, sú vedľa seba v rovnováhe nasýtený roztok éteru vo vode a nasýtený roztok vody v éteri. Zloženie obidvoch fáz je úplne určené teplotou a tlakom.

Tri fázy vytvorené z dvoch komponentov sú sústavou s jedným stupňom voľnosti, lebo $v = k + 2 - f = 2 + 2 - 3 = 1$. Príkladom takej sústavy sú dve obmedzene sa rozpúšťajúce kvapaliny, napríklad opäť voda a éter v rovnováhe so svojimi nasýtenými parami, alebo nasýtený vodný roztok neprchavej látky v rovnováhe s jej nerozpusteným zvyškom a s nasýtenými parami rozpúšťadla. V tomto poslednom prípade teplotou je už určená koncentrácia roztoku, ako aj tlak v sústave, ktorý sa rovná napätiu nasýtených pár rozpúšťadla nad nasýteným roztokom.

Štyri fázy zložené z dvoch komponentov predstavujú sústavu bez stupňa voľnosti, invariantnú, lebo $v = k + 2 - f = 2 + 2 - 4 = 0$. Ochladením sústavy zloženej z vody a éteru, v ktorej je prítomná aj zmes nasýtených pár týchto dvoch kvapalín, vytvorí sa niečo pevnej vody (ladu), ktorá sa udrží v rovnováhe s nasýtenými roztokmi vody v éteri a obrátene a so zmesou ich nasýtených pár len pri určitej teplote a tlaku, pričom i zloženie všetkých štyroch fáz je vždy to isté.

Ľahko alebo viac fáz zložených z dvoch komponentov nemôže byť nikdy vo vzájomnej termodynamicknej rovnováhe.

Zloženie roztoku možno určiť pomocou molárnych zlomkov jeho zložiek (pozri čl. 12.2), alebo udaním jeho koncentrácie. Koncentrácia roztoku vyjadruje sa však rôznymi spôsobmi. Tzv. *molarita* roztoku je počet grammolekúl rozpustenej látky v 1 litri roztoku. Aby sa vylúčil vplyv teploty na koncentráciu, koncentrácia vodných roztokov sa dakedy vyjadruje aj počtom grammolekúl rozpustenej látky, ktoré pripadajú na 1 000 g čistého rozpúšťadla. Takto určená koncentrácia sa nazýva *molalitou*. Je samozrejmé, že zloženie

roztokov možno vyjadriť aj pomocou váhových percentových čísel, t. j. pomocou tzv. *gramových zlomkov*.

Pod *rozpustnosťou* látky v určitom rozpúšťadle rozumie sa jej najväčšia možná koncentrácia v takomto roztoku pri danej teplote a tlaku. Rozpustnosť látky s rastúcim tlakom a teplotou sa obyčajne zväčšuje. Na rozdiel od pevných a kvapalných látok všetky plyny sa vzájomne rozpúšťajú v každom pomere.

Od pravých roztokov, o ktorých sme doteraz hovorili, treba rozlišovať sústavy, v ktorých jedna látka (*dispersum*) je síce jemne rozptýlená v druhej (*dispergens*), avšak nie molekulárne. Takýmito sústavami sú tzv. *koloidné roztoky*, v ktorých sa medzi molekulami rozpúšťadla, ktoré sú v prebytku, vznášajú zhluky molekúl inej látky veľkosti 10^{-6} až 10^{-4} mm. Pretože o nehomogenite koloidných roztokov sa možno presvedčiť len pomocou ultramikroskopov, koloidné roztoky a im podobné sústavy sa nazývajú aj sústavami *mikroheterogénnymi*, na rozdiel od sústav *makroheterogénnych*, obsahujúcich častice viditeľné aj pri menšom zväčšení. Makroheterogénne sústavy sa nazývajú *suspenziami*, ak ide o pevnú látku rozptýlenú v kvapaline, a *emulziami*, keď v kvapaline je jemne rozptýlená iná kvapalina, ktorá sa v nej nerozpúšťa.

Hmly a dymy (spoločným názvom *aerosóly*) sú disperzné sústavy, v ktorých dispergentom je nejaký plyn, obyčajne vzduch. Ak jemne rozptýlenou látkou je kvapalina, hovoríme o *hmle*, ak je to látka pevná, nazývame sústavu *dymom*.

Sústava, v ktorej v kvapaline je mikroheterogénne, častejšie však makroheterogénne rozptýlený nejaký plyn, nazýva sa *penou*. Peny ľahko vznikajú z kvapalín s malým povrchovým napätím a väčšou viskozitou, najmä ak nie sú veľmi prechavé.

14.2. Napätie nasýtených pár nad roztokom dvoch kvapalín. Niektoré dve kvapaliny, napr. voda a etylalkohol, rozpúšťajú sa navzájom v každom pomere. Ich roztok bez prítomnosti inej fázy predstavuje sústavu s troma stupňami voľnosti — trivariantnú sústavu. V určitých hraniciach možno ľubovoľne meniť jeho tlak, teplotu aj zloženie. Iné dve kvapaliny, napr. voda a éter, rozpúšťajú sa však len omedzene a pri styku vytvoria dve rozličné kvapalné fázy. Za neprítomnosti inej fázy, t. j. pri obyčajnej teplote a pri dostatočne vysokom tlaku, aby nemohla vzniknúť aj plynná fáza, predstavujú sústavu s dvoma stupňami voľnosti — bivariantnú.

Rovnorodá zmes dvoch kvapalín v rovnováhe so svojou nasýtenou parou predstavuje sústavu tiež s dvoma stupňami voľnosti, $v = k + 2 - f = 2$. Napätie nasýtených pár nad kvapalnou zmesou je určené teplotou a zložením