

samotná vodní pára je skleníkovým plynem, vzrůst obsahu vodních par v atmosféře vyvolává značné obavy expertů ohledně změny klimatu. Předpovězte relativní vzrůst obsahu vodní páry v atmosféře, odpovídající vzrůstu teploty o 2,0 K a předpokladu, že relativní vlhkost zůstane stejná. (Současná globální průměrná teplota je 290 K a rovnovážný tlak par vody při této teplotě je 1,89 kPa.)

P3.40† Hydráty kyseliny dusičné se staly středem pozornosti jako možné katalyzátory heterogenních reakcí, jež způsobují ozonovou díru v Antarktidě. Worsnop a kol. zkoumali termodynamickou stabilitu těchto hydrátů za podmínek typických pro polární zimní stratosféru (*Science* 1993, 259, 71). Uvádějí termodynamická data pro sublimaci mono-, di-, a trihydrátů kyseliny dusičné a vodní páry, $\text{HNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{g}) + n\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, pro $n = 1, 2, \text{ a } 3$. Jsou-li dány $\Delta_r G^\circ$ a $\Delta_r H^\circ$ pro tyto reakce při 220 K, použijte Gibbsovo–Helmholtzovu rovnici a vypočítejte $\Delta_r G^\circ$ při 190 K.

n	1	2	3
$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	46,2	69,4	93,2
$\Delta_r H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	127	188	237

P3.41† J. Gao a J. H. Weiner ve své studii zabývající se vznikem napětí na atomární úrovni v hustých polymerech (*Science* 1994, 266, 748), zjistili, že tažná síla potřebná k udržení délky l dlouhého lineárního řetězce N volně spojených článků, každý o délce a , má entropickou příčinu. Pro takový řetězec platí $S(l) = -3kl^2/2Na^2 + C$, kde k je Boltzmannova konstanta a C je jiná, blíže neurčená konstanta. S použitím termodynamických vztahů z této kapitoly a předchozích kapitol ukažte, že tažná síla sleduje Hookův zákon, $f = -k_f l$, pokud předpokládáme, že energie U nezávisí na l .

P3.42 Předpokládejte, že palivem spalovacího motoru je oktan, jehož spalná entalpie je $-5\,512 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hmotnost jednoho galonu tohoto paliva považujte za rovnou 3 kg. Jaká je maximální výška, při zanedbání

všech druhů tření, do které může vystoupat auto o hmotnosti 1 000 kg s 1,00 galonem paliva, je-li teplota válce motoru je 2 000 °C a teplota výfukových plynů 800 °C? (1 galon = 3,785 dm³).

P3.43 Cyklus využívaný spalovacím motorem se označuje jako **Ottův cyklus**. Jako pracovní látku lze uvažovat vzduch a přepokládat, že se chová jako ideální plyn. Cyklus sestává z následujících kroků: (1) vratná adiabatická komprese z A do B, (2) vratný izochorický vzrůst tlaku z B do C způsobený spálením malého množství paliva, (3) vratná adiabatická expanze z C do D, (4) vratný izochorický pokles tlaku zpět do stavu A. Určete změnu entropie (systému i okolí) pro každý krok cyklu a odvoďte vztah pro účinnost cyklu, za předpokladu, že se teplo dodává v kroku 2. Vyhodnoťte účinnost pro kompresní poměr 10:1. Předpokládejte, že ve stavu A je $V = 4,00 \text{ dm}^3$, $p = 0,1 \text{ MPa}$ a $T = 300 \text{ K}$, a dále, že $V_A = 10V_B$, $p_C/p_B = 5$ a $C_{p,m} = (7/2)R$.

P3.44 K výpočtu práce potřebné ke snížení teploty předmětu je třeba vzít v úvahu, jak se koeficient hospodárnosti mění s teplotou předmětu. (a) Odvoďte vztah pro práci potřebnou k ochlazení předmětu z T_i na T_f , je-li chladnička v místnosti o teplotě T_h . (Návod: Vyjděte z $dw = dq/c(T)$, vyjádřete dq pomocí dT s využitím tepelné kapacity C_p a integrujte získaný výraz. Předpokládejte, že tepelná kapacita je v uvažovaném teplotním rozsahu nezávislá na teplotě.) (b) Použijte výsledek z části (a) k výpočtu práce potřebné ke zmrazení 250 g vody v chladničce, jež je v místnosti s teplotou 293 K. Jak to bude dlouho trvat, je-li příkon chladničky 100 W?

P3.45 Vztahy platné pro chladničky popisují také chování tepelných čerpadel, kde se teplo získává ze zadní strany chladicího agregátu, zatímco přední ochlazuje okolní svět. Tepelná čerpadla se vzhledem ke své účinnosti stala oblíbeným zařízením pro domácí vytápění. Porovnejte vytápění místnosti při 295 K oběma metodami: (a) přímou přeměnou 1,00 kJ elektrické energie v elektrickém topení, (b) užitím 1,00 kJ elektrické energie k chodu vratného tepelného čerpadla při vnější teplotě 260 K. Objasněte, v čem tkívá rozdílná velikost energie, jež je dodána do interiéru domu těmito dvěma metodami.

Fázové přechody čistých látek

4

K nejjednodušším aplikacím termodynamiky na chemické systémy patří popis fázových přechodů čistých látek. Uvidíme, že fázový diagram látky představuje mapu tlaků a teplot, za nichž je daná fáze látky nejstabilnější. Termodynamická podmínka fázové stability umožňuje odvodit velmi obecný výsledek, fázové pravidlo, které shrnuje podmínky, za nichž se rovnováha mezi fázemi ustavuje. Pravidlo vyjádříme tak obecně, abychom ho mohli v dalších kapitolách aplikovat i na systémy s více než jednou složkou. Dále popíšeme fázové diagramy získané na základě experimentů pro některé vybrané látky. Potom se budeme zabývat faktory určujícími polohu a tvar koexistenčních křivek, tj. hranic mezi jednotlivými oblastmi fázového diagramu. Vztahy, které odvodíme, mají značný praktický význam: ukazují, jak se mění tlak nasycených par s teplotou a jak se mění teplota tání s tlakem. Uvidíme také, že přechody mezi fázemi jsou různého typu a lze je klasifikovat podle toho, jakým způsobem se při přechodu mění jednotlivé termodynamické funkce. Tato kapitola také zavádí chemický potenciál, vlastnost nepostradatelnou při popisu chování směsí a chemických reakcí.

Vypařování, tání, přeměna grafitu na diamant, to všechno jsou fázové přeměny, při kterých se nemění chemické složení. V této kapitole takové děje rozebereme termodynamicky. Budeme přitom vycházet ze základního principu, kterým je tendence systémů za konstantní teploty a tlaku snižovat svou Gibbsovu energii.

4.1 Fázové diagramy

Fázové diagramy jsou názorným a velmi výstižným způsobem popisu fyzikálních stavových přeměn. To, co se zde naučíme, bude i podkladem pro vysvětlení chování směsí v **Kap. 5**.

4.1.1 Fázová stabilita

Důležité pojmy:

- Fáze látky je formou hmoty, která má ve všech svých částech stejné chemické složení a stejný fyzikální stav.
- Fázový přechod je samovolnou přeměnou jedné fáze v jinou; lze ho studovat různými experimentálními technikami, u kondenzovaných fází zejména termickou analýzou.
- Termodynamický popis koexistujících fází je založen na skutečnosti, že v rovnováze je chemický potenciál látky stejný ve všech částech vzorku.

Termodynamika opatřuje účinné prostředky k popisu i k pochopení stability a přeměny fází, tyto obecné formulace je však třeba pro konkrétní aplikaci správně uplatnit.

4.1.1.1 Počet fází

Fáze látky je formou hmoty, jež je jednotná ve svém chemickém složení i fyzikálním stavu ve všech svých částech. Podle této definice tedy hovoříme o pevné, kapalné a plynné fázi a také o různých pevných fázích dané látky, jako jsou např. bílý a červený alotrop fosforu nebo polymorfy aragonit a kalcit uhličitá vápenatého.

4. Fázové přechody čistých látek

4.1 Fázové diagramy

- Fázová stabilita
- Koexistenční křivky
- Tři typické fázové diagramy
- Využití v technologii. Nadkritické tekutiny

4.2 Termodynamické aspekty fázových přechodů

- Závislost stability na podmínkách
- Poloha koexistenčních křivek
- Ehrenfestova klasifikace fázových přechodů

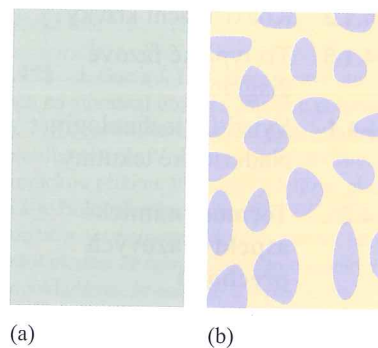
Seznam nejdůležitějších vztahů

Otázky

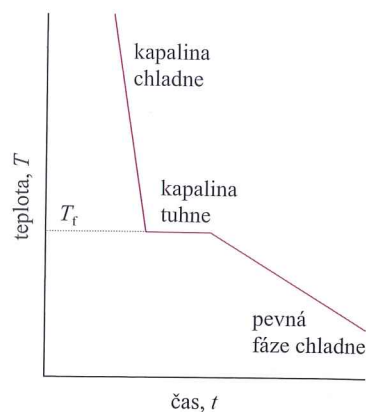
Cvičení

Problémově orientované úlohy

Správné použití: Alotrop je jednou z možných modifikací výskytu prvku (např. O_2 a O_3) a může být v pevném, kapalném nebo plynném skupenství. **Polymorf** je jednou z několika pevných fází prvku nebo sloučeniny.



Obr. 4.1: Rozdíl mezi homogenním roztokem, jehož složení je jednotné v mikroskopickém měřítku (a) a disperzí, v níž se nacházejí enklávy jedné složky v matrici druhé složky (b)



Obr. 4.2: Křivka chladnutí při konstantním tlaku. Prodleva odpovídá pauze v poklesu teploty při exotermickém fázovém přechodu prvního řádu (tuhnutí). Prodleva dovoluje určit T_f i v takových případech, kdy přechod nelze pozorovat vizuálně

Počet fází v systému označme P . Plyn nebo plynná směs představuje jednu fázi ($P = 1$), krystal čisté látky je jednou fází a dvě zcela mísitelné kapaliny tvoří také jednu fázi. Roztok chloridu sodného ve vodě představuje rovněž jednu fázi. Led je jednou fází, i když je rozdroben do malých úlomků. Břečka z ledu a vody je dvoufázový systém ($P = 2$), přestože je v tomto případě obtížné zmapovat fyzikální hranice mezi fázemi. Systém, v němž probíhá tepelný rozklad uhličitanu vápenatého



sestává ze dvou pevných fází (jednu tvoří uhličitan vápenatý a druhou oxid vápenatý) a jedné plynné fáze (tvořené oxidem uhličitým) ($P = 3$).

Dva kovy, pokud jsou nemísitelné, tvoří dvoufázový systém ($P = 2$), ale pokud jsou mísitelné, vzniká jednofázový systém ($P = 1$), tedy slitina. Tento příklad ukazuje, že není vždy jednoduché rozhodnout, zda se systém skládá z jedné fáze nebo dvou. Roztok pevné látky B v pevné látce A, tedy homogenní směs těchto dvou látek, je z molekulového pohledu jednotný. V roztoku jsou molekuly A obklopeny molekulami A a B a jakýkoli vzorek vyříznutý z tohoto vzorku, dokonce i mikroskopicky malý, reprezentuje složení celku.

Disperze je jednotná v makroskopickém měřítku, ale nikoli v měřítku mikroskopickém, neboť ji tvoří zrnka či kapičky jedné látky v matrici druhé látky. Malý vzorek odebraný z disperze by mohl pocházet jen z jednoho drobného zrnka čisté látky A a nereprezentoval by tak celek (viz Obr. 4.1). Disperze mají důležitou roli v mnoha moderních materiálech (včetně ocelí), kde se precipitace jemných částic jedné fáze (např. karbidové) v matrici tvořené nasyceným pevným roztokem dosahuje tepelným zpracováním. Jsme-li schopni řídit tuto mikrostrukturu vyplývající z fázových rovnováh, můžeme potom nastavovat mechanické vlastnosti materiálů přímo na míru dané aplikaci.

4.1.1.2 Fázové přechody

Fázový přechod, samovolná přeměna jedné fáze na jinou fázi, nastává při daném tlaku při určité charakteristické teplotě. Tak například při normálním tlaku je led stabilní fází pod $0^\circ C$, ale nad $0^\circ C$ je stabilnější kapalná voda. Toto rozdílné chování naznačuje, že při teplotách pod $0^\circ C$ se Gibbsova energie snižuje, mění-li se kapalná voda v led, zatímco při teplotách nad $0^\circ C$ dochází k poklesu Gibbsovy energie, mění-li se naopak led v kapalnou vodu. Teplota fázového přechodu, T_{tr} , je teplota, při níž jsou tyto dvě fáze v rovnováze, a Gibbsova energie systému dosahuje svého minima za daného tlaku.

Zjistit fázový přechod není vždy tak snadné, jako když vidíme vřít vodu v konvici, a tak byly k tomuto účelu vyvinuty speciální techniky. Jednou z nich je **termická analýza**, která využívá toho, že při každém přechodu se uvolňuje či pohlcuje teplo. Fázový přechod je charakterizován tím, že se teplota nemění, přestože je vzorku dodáváno nebo odebíráno teplo (viz Obr. 4.2). Je možné užít i sofistikovanější techniky, např. diferenciální skenovací kalorimetrii (viz část I-2.1). Metody termické analýzy jsou zvláště vhodné pro přechody pevných fází, protože v těchto případech není obvykle jednoduché vizuální pozorování vzorku postačující. Také rentgenová difrakce (viz odst. 19.1.3) odhalí fázový přechod v pevných látkách, jelikož na každé straně teploty fázového přechodu má látka jinou strukturu.

Stejně jako při všech dějích musíme rozlišovat mezi **termodynamickým popisem** děje a **rychlostí**, kterou děj probíhá. Fázový přechod, který termodynamika předpovídá jako spontánní, může probíhat příliš pomalu na to, aby byl pro praxi nějak významný. Za běžných teplot a tlaků je např. molární Gibbsova energie grafitu nižší než hodnota pro diamant, takže podle termodynamické tendence by se diamant měl měnit na grafit. Z vlastní zkušenosti víme, že se to však našťastí neděje. K uskutečnění tohoto přechodu by totiž musely atomy uhlíku změnit své uspořádání, což je v pevné látce neměřitelně pomalý proces, pokud není vystavena vysokým teplotám. Rychlost dosažení rovnováhy je kinetický problém,

a tedy přesahuje obor termodynamiky. V plynech a kapalinách mobilita molekul dovoluje, aby fázové přechody probíhaly rychle, ale u pevných látek může termodynamická nestabilita „zamrznout“. Termodynamicky nestabilní fáze, které přetrvávají díky kinetickým překážkám brzdícím přechod, se nazývají **metastabilní fáze**. Diamant je za běžných podmínek metastabilní fází uhlíku.

4.1.1.3 Termodynamická kritéria fázové stability

Ve všech úvahách budeme vycházet z Gibbsovy energie látky, konkrétně z její molární Gibbsovy energie, G_m . Tato veličina bude v této kapitole i v dalším textu tak významná, že ji přiřadíme zvláštní jméno a symbol: **chemický potenciál**, μ . Pro jednosložkový systém jsou molární Gibbsova energie a chemický potenciál synonyma označující totéž, takže $\mu = G_m$. V kap. 5 však uvidíme, že chemický potenciál má širší význam a obecnější definici. Samotný název chemický potenciál mnohé napovídá – μ je totiž mírou schopnosti látky ke změně stavu. Při fázových přeměnách, kterým se věnujeme v této kapitole, odráží hodnota μ ochotu látky ke změně stavu fyzikálního. V kap. 6 se zase přesvědčíme, že μ vystihuje tendenci látky k chemické přeměně.

Výklad založíme na tomto důsledku druhého zákona termodynamiky (viz Obr. 4.3):

V rovnováze je chemický potenciál látky stejný ve všech částech vzorku, bez ohledu na počet přítomných fází.

kritérium fázové rovnováhy

Abychom ukázali platnost tohoto tvrzení, uvažujme systém, v němž chemický potenciál látky je v jednom místě μ_1 a v jiném μ_2 . Tato místa mohou být ve stejné fázi, nebo v různých fázích. Je-li infinitezimální množství látky dn přeneseno z prvního místa do druhého, Gibbsova energie systému se změní o $-\mu_1 dn$ při odebrání hmoty z místa 1 a o $+\mu_2 dn$ při jejím přidání do místa 2. Celková změna je tedy $dG = (\mu_2 - \mu_1) dn$. Jestliže chemický potenciál v místě 1 je větší než v místě 2, přenos je doprovázen poklesem G , a má tedy tendenci se samovolně uskutečnit. Pouze když se oba chemické potenciály rovnají ($\mu_1 = \mu_2$), k žádné změně G nedochází a jen tehdy je systém v rovnováze.

4.1.2 Koexistenční křivky

Důležité pojmy:

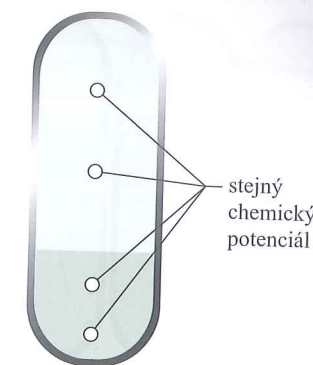
- Stav látky lze charakterizovat řadou parametrů, které je možno určit z jejího fázového diagramu.
- Fázové pravidlo stanoví počet (intenzivních) proměnných, které lze nezávisle měnit, aniž by došlo k porušení vzájemné rovnováhy fází přítomných v systému.

Fázový diagram čisté látky znázorňuje oblasti tlaku a teploty, v nichž jsou její příslušné fáze termodynamicky stabilní (viz Obr. 4.4). V principu lze sice použít jakékoli intenzivní proměnné (např. teplotu a intenzitu magnetického pole; v kap. 5 bude jako další proměnná použít molární zlomek), ale v této kapitole se soustředíme na tlak a teplotu.

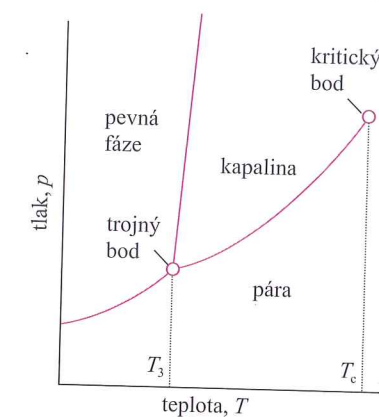
Čáry oddělující jednotlivé oblasti se nazývají koexistenční křivky a udávají hodnoty p a T , při kterých dvě fáze koexistují v rovnováze a jejich chemické potenciály jsou si rovny.

4.1.2.1 Vlastnosti charakterizující fázové přechody

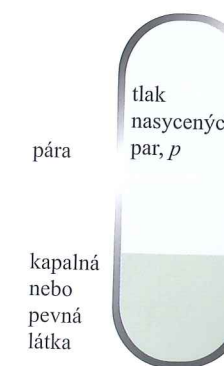
Uvažujme kapalnou vzorek čisté látky v uzavřené nádobě. Tlak par v rovnováze s kapalinou se označuje jako **tlak nasycených par** látky (viz Obr. 4.5). Koexistenční křivka kapalina–pára ve fázovém diagramu tedy ukazuje, jak se mění



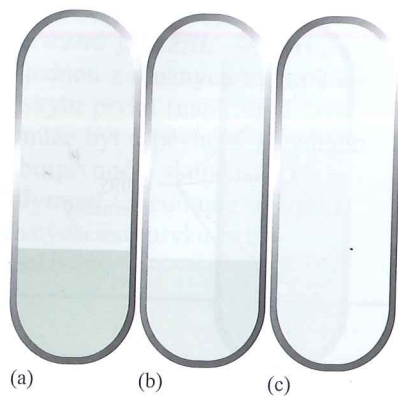
Obr. 4.3: Jsou-li dvě nebo více fází v rovnováze, je chemický potenciál látky (nebo v případě směsi chemický potenciál složky) stejný v každé fázi (ve všech bodech každé fáze)



Obr. 4.4: V tomto schematickém fázovém diagramu jsou znázorněny oblasti tlaku a teploty, kde jsou stabilní (tj. mají nejmenší molární Gibbsovu energii) pevná, kapalná a plynná fáze. Například pevná fáze je nejstabilnější za nízkých teplot a vysokých tlaků. Hranice mezi oblastmi přesně vymezíme v dalším textu



Obr. 4.5: Tlak nasycených par kapaliny nebo pevné látky je tlak, který vyvíjí pára, jež je v rovnováze s touto kondenzovanou fází



Obr. 4.6: (a) Kapalina v rovnováze se svou párou. (b) Je-li kapalina zahřívána v uzavřené nádobě, hustota parní fáze roste a hustota kapalně fáze mírně klesá. Tak dojde ke stavu (c), ve kterém jsou si obě hustoty rovny a fázové rozhraní mezi tekutinami vymizí – to nastává při kritické teplotě. Je třeba, aby nádoba byla dostatečně pevná – např. kritická teplota vody je 374 °C a odpovídající tlak páry (kritický tlak) je 22 MPa.

tlak nasycených par kapaliny s teplotou. Analogicky koexistenční křivka pevná fáze–pára reprezentuje teplotní závislost **sublimačního tlaku nasycených par**, tj. tlaku nasycených par pevné fáze. Tlak nasycených par látky roste s teplotou, jelikož při vyšších teplotách má více molekul dostatečnou energii k úniku z přitažlivých sil svých sousedů.

Když se kapalina zahřívá v otevřené nádobě, odpařuje se ze svého povrchu. Dosáhne-li tlak nasycených par vnějšího tlaku, přeměna na páru může probíhat v celém objemu kapaliny a pára může volně expandovat do okolí. Toto volné vypařování probíhající v celém objemu kapaliny se nazývá **var**. Teplota, při níž je tlak nasycených par kapaliny roven vnějšímu tlaku, je teplota varu při daném tlaku. Pro speciální případ vnějšího tlaku 101,325 kPa (1 atm) se teplota varu označuje jako **normální teplota varu**, T_b . Pokud se místo 101,325 kPa bere jako standardní tlak 100 kPa, pak hovoříme o **standardní teplotě varu**: je to teplota, při které tlak nasycených par dosáhne hodnoty 100 kPa. Protože rozdíl mezi uvedenými hodnotami tlaku je jen malý, je standardní teplota varu kapaliny jen nepatrně nižší než její normální teplota varu (pro vodu je $T_b = 100,0$ °C a standardní teplota varu 99,6 °C). Rozlišovat mezi normálními a standardními vlastnostmi musíme zvláště při přesné práci v termodynamice, kdy se termodynamické vlastnosti, které hodláme sečítat, musí vztahovat ke stejným podmínkám.

Je-li kapalina zahřívána v pevné, uzavřené nádobě, k varu nedochází. V tomto případě tlak par, a tedy i jejich hustota, se zvyšováním teploty stále narůstají (viz **Obr. 4.6**). Současně hustota kapaliny mírně klesá v důsledku její teplotní roztažnosti. Při určité teplotě nastane pak stav, kdy se hustota páry vyrovná hustotě kapaliny a rozhraní mezi fázemi vymizí. Teplota, při které tato situace nastane, je **kritická teplota**, T_c , dané látky. S touto vlastností jsme se poprvé setkali v **odst. 1.2.1.4**. Tlak nasycených par při kritické teplotě se nazývá **kritický tlak**, p_c . Při kritické teplotě a nad ní vyplní celý objem nádoby jediná homogenní fáze, označovaná jako nadkritická tekutina, a žádné fázové rozhraní již neexistuje. To znamená, že nad kritickou teplotou kapalná fáze látky neexistuje.

Teplota, při které jsou za daného tlaku v rovnováze kapalná a pevná fáze látky, se nazývá **teplota tání** látky. Protože čistá látka taje i tuhne při přesně stejné teplotě, je teplota tání rovna **teplotě tuhnutí**. Teplota tuhnutí látky za tlaku 101,325 kPa (1 atm) se označuje jako **normální teplota tuhnutí**, T_f , a její teplota tuhnutí za tlaku 100 kPa jako **standardní teplota tuhnutí**. Normální a standardní teploty tuhnutí se ve většině případů liší naprosto zanedbatelně. Normální teplota tuhnutí se také označuje jako **normální teplota tání**.

Za určitých podmínek mohou vedle sebe být v rovnováze tři různé fáze látky (typickým příkladem je koexistence pevné, kapalně a plynné fáze). Tyto podmínky jsou reprezentovány **trojným bodem**, což je bod, ve kterém se setkávají tři koexistenční křivky. Teplotu trojného bodu budeme značit T_3 . Trojný bod nelze nijak měnit: nastává při jediném určitém tlaku a jedině určité teplotě, které jsou pro látku charakteristické. Trojný bod vody je určen teplotou 273,16 K a tlakem 611 Pa.

Tři skupenství vody (led, kapalná voda a vodní pára) nemohou koexistovat při žádné jiné kombinaci tlaku a teploty. Těto invariantnosti trojného bodu je využito v definici termodynamické teplotní stupnice (viz **odst. 3.1.2.4**).

Jak vidíme z **Obr. 4.4**, trojný bod udává nejnižší tlak, při kterém může daná látka existovat v kapalném stavu. Pokud je sklon koexistenční křivky pevná fáze–kapalina takový, jak obrázek ukazuje ($dp/dT > 0$), což odpovídá naprostě většině látek, pak trojný bod udává i nejvyšší teplotu, při níž může kapalina existovat; horní hranicí je kritická teplota.

4.1.2.2 Fázové pravidlo

Fázové pravidlo odvodil jednou z nejelegantnějších argumentací celé chemické termodynamiky J. W. Gibbs (odvození uvádíme v **Odůvodnění 4.1**). Udává počet parametrů, které lze nezávisle měnit (alespoň v malém rozsahu), aniž by se

změnil počet fází v rovnováze. Fázové pravidlo představuje obecný vztah mezi počtem stupňů volnosti, F , počtem složek, C , a počtem fází v rovnováze, P , pro systém o jakémkoli složení:

$$F = C - P + 2 \quad \text{fázové pravidlo} \quad (4.1)$$

Složka je **chemicky nezávislý** konstituent systému. Počet složek v systému, C , je minimální počet nezávislých druhů chemických částic (iontů nebo molekul), které jsou nezbytné k určení složení všech fází přítomných v systému. V této kapitole se budeme zabývat jen jednosložkovými systémy ($C = 1$). Slovem **konstituent** je míněn druh chemických částic (angl. *species*, termín „specie“ se někdy používá i v češtině) přítomný v systému. Směs ethanolu a vody má tedy dva konstituenty. Roztok chloridu sodného má tři konstituenty – vodu, ionty Na^+ a ionty Cl^- , ale jen dvě složky, protože nábojová neutralita systému vyžaduje, aby počty iontů Na^+ i Cl^- byly stejné. **Počet stupňů volnosti systému**, F , je počet intenzivních proměnných, jež je možno nezávisle měnit, aniž se změní počet fází v rovnováze. V jednosložkovém jednofázovém systému ($C = 1$, $P = 1$) se tlak i teplota mohou nezávisle měnit, aniž by se změnil počet fází, takže $F = 2$. O takovém systému říkáme, že je **bivariantní** nebo že má dva stupně volnosti. Pokud jsou ale přítomny dvě fáze v rovnováze (např. kapalina a její pára) v jednosložkovém systému ($C = 1$, $P = 2$), teplotu můžeme sice měnit dle libosti, ale tato změna teploty vyžaduje určitou odpovídající (tj. závislou) změnu tlaku, aby byl zachován počet fází v rovnováze (nebo můžeme měnit nezávisle tlak, ale musí se odpovídajícím způsobem změnit teplota). To znamená, že v tomto případě se počet stupňů volnosti snížil na 1.

Odůvodnění 4.1: Fázové pravidlo

Uvažujme nejprve speciální případ jednosložkového systému, pro který má fázové pravidlo tvar $F = 3 - P$. Pro dvě fáze, α a β , v rovnováze ($P = 2$, $F = 1$) při daném tlaku a teplotě můžeme zapsat

$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$$

(Například jsou-li v rovnováze led a voda, platí pro H_2O $\mu(s; p, T) = \mu(l; p, T)$). Tato rovnice představuje vazbu mezi p a T , takže jen jedna z těchto proměnných je nezávislá (je to právě tak třeba u rovnice $x + y = xy$, jež je vztahem pro y v závislosti na x , $y = x/(x - 1)$). Tento výsledek tedy odpovídá $F = 1$. Pro tři fáze jednosložkového systému, jež jsou ve vzájemné rovnováze ($P = 3$, $F = 0$), platí

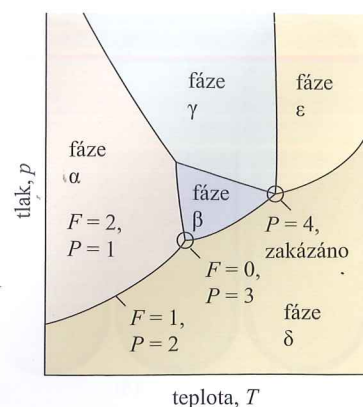
$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T) = \mu(\gamma; p, T)$$

Poslední vztah představuje vlastně dvě rovnice pro dvě neznámé, $\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T)$ a $\mu(\beta; p, T) = \mu(\gamma; p, T)$, a jejich řešením je proto jedna jediná hodnota p a jedna jediná hodnota T (právě tak, jako u soustavy dvou rovnic $x + y = xy$ a $3x - y = xy$ je jediným řešením $x = 2$ a $y = 2$). Tento výsledek odpovídá tedy $F = 0$. Čtyři fáze nemohou být ve vzájemné rovnováze v jednosložkovém systému, jelikož následující rovnice

$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T) \quad \mu(\beta; p, T) = \mu(\gamma; p, T) \quad \mu(\gamma; p, T) = \mu(\delta; p, T)$$

představují tři rovnice pro dvě neznámé (p a T), které nejsou konzistentní (právě tak, jako $x + y = xy$, $3x - y = xy$ a $x + y = 2xy^2$ také nemají žádné řešení).

Nyní uvažujme obecný případ. Začneme tím, že vypočítáme celkový počet intenzivních proměnných. Tlak p a teplota T dávají dohromady 2. Složení fáze lze specifikovat udáním molárních zlomků pro $C - 1$ složek (musíme specifikovat jen $C - 1$ molárních zlomků, nikoliv všech C , neboť $x_1 + x_2 + \dots + x_C = 1$). Protože v systému je P fází, je celkový počet proměnných specifikujících složení $P(C - 1)$. V součtu je tedy celkový počet intenzivních proměnných $P(C - 1) + 2$.



Obr. 4.7: Typické oblasti fázového diagramu jednočlenného systému. Čáry reprezentují podmínky, za kterých jsou sousední dvě fáze v rovnováze. Bod reprezentuje jedinečnou situaci, za které koexistují v rovnováze tři fáze. Čtyři fáze v jednočlenném systému existovat spolu v rovnováze nemohou

V rovnováze musí být chemický potenciál složky stejný ve všech fázích (viz odst. 4.2.1):

$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T) = \dots \text{ pro } P \text{ fází}$$

To znamená, že máme $P - 1$ rovnic, které je třeba splnit pro každou složku. Jelikož v systému máme C složek, je celkový počet takových rovnic $C(P - 1)$. Každá rovnice snižuje počet intenzivních proměnných, které lze svobodně měnit, o jednu. Odtud tedy plyne, že celkový počet stupňů volnosti je $F = C(P - 1) + 2 - C(P - 1) = C - P + 2$, což odpovídá rovn. (4.1).

4.1.3 Tři typické fázové diagramy

Důležité pojmy:

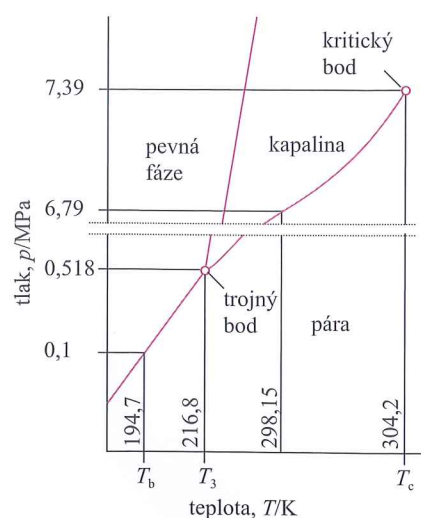
- Oxid uhlíčitý je typická běžná látka, vykazuje ale rysy chování odpovídající slabým mezimolekulovým silám.
- Voda vykazuje anomálie vyplývající z rozsáhlé tvorby vodíkových vazeb.
- Helium vykazuje anomálie (např. supratekutost), které jsou důsledkem jeho nízké molekulové hmotnosti a slabých mezimolekulových interakcí.

Pro jednočlenný systém, např. pro čistou vodu, platí $F = 3 - P$. Je-li přítomna jen jedna fáze, pak $F = 2$, a p i T lze měnit nezávisle (aspoň v malém rozsahu), aniž se změní počet fází. Jinými slovy jednotlivou fázi reprezentuje ve fázovém diagramu **plocha**. Jsou-li dvě fáze v rovnováze, platí $F = 1$, z čehož vyplývá, že při zvolené teplotě tlak již není volně proměnný; samozřejmě, vždyť při dané teplotě má kapalina svůj charakteristický tlak nasycených par. Odtud plyne, že rovnováha dvou fází je ve fázovém diagramu reprezentována **čarou**. Namísto teploty jsme si mohli vybrat tlak, ale v tom případě by pak byly dvě fáze v rovnováze při jedné konkrétní teplotě odpovídající zvolenému tlaku. Takže tuhnutí (nebo kterýkoli jiný fázový přechod) nastává za daného tlaku při jedné určité teplotě.

Jsou-li v rovnováze tři fáze, pak $F = 0$ a systém je invariantní. Tato zvláštní situace nastane jen při určité teplotě a určitém tlaku, které jsou charakteristické pro danou látku, a my je nemůžeme nijak ovlivnit. Rovnováha tří fází je proto ve fázovém diagramu reprezentována **bodem**, trojným bodem. Čtyři fáze nemohou být v rovnováze v jednočlenném systému, jelikož F nemůže být záporné. Tyto obecné charakteristiky jsou shrnuty v **Obr. 4.7** a je třeba je mít na paměti při následující diskusi fázových diagramů tří vybraných látek.

4.1.3.1 Oxid uhlíčitý

Fázový diagram oxidu uhlíčitého je uveden na **Obr. 4.8**. Z řady jeho vlastností, které stojí za zmínku, si nejprve povšimněme kladné směrnice koexistenční křivky pevná fáze–kapalina; takový sklon této linie vykazuje většina látek. Říká nám, že teplota tání oxidu uhlíčitého roste se vzrůstajícím tlakem. Všimněte si také, že trojný bod leží nad hodnotou normálního tlaku, takže při tomto tlaku kapalný oxid uhlíčitý nemůže existovat při žádné teplotě. Pevný oxid uhlíčitý ponechaný volně na vzduchu sublimuje (odtud název „suchý led“). K získání kapalného oxidu uhlíčitého je nutno zvýšit tlak nad 518 kPa. Lahve s oxidem uhlíčitým obsahují kapalinu nebo stlačený plyn. Pokud jsou plyn a kapalina v rovnováze, odpovídá to při 25 °C tlaku cca 6,8 MPa (67 atm). Je-li plyn vypuštěn ven škrtkícím ventilem, v důsledku Jouleova koeficientu se ochladí. Toto ochlazení není dostatečné pro vznik tuhého CO₂ (kapalný CO₂ za normálního tlaku neexistuje, viz **Obr. 4.8**). Postupným odpařováním kapalného CO₂ se však teplota v bombě



Obr. 4.8: Experimentální fázový diagram oxidu uhlíčitého. Všimněte si, že tlak v trojném bodě je výrazně vyšší než tlak atmosférický; kapalný oxid uhlíčitý za normálních podmínek neexistuje, k tomu je zapotřebí tlak alespoň 518 kPa

sníží, a tak po určité době můžeme při expanzi na normální tlak získat tuhý CO₂, jemně rozptýlený jako sníh.

4.1.3.2 Voda

Fázový diagram vody ukazuje **Obr. 4.9**. Z koexistenční křivky kapalina–pára je vidět, jak se mění tlak nasycených par kapalné vody s teplotou a samozřejmě také jak se mění teplota varu vody s tlakem: tuto teplotu jednoduše odečteme při takovém tlaku nasycených par, který je roven působícímu vnějšímu tlaku. Koexistenční křivka pevná fáze–kapalina ukazuje, jak se mění teplota tání s tlakem. Její velmi strmý sklon napovídá, že i na malou změnu je potřeba enormně vysokých tlaků. Tato čára má až do 200 MPa zápornou směrnici, což znamená, že teplota tání klesá s rostoucím tlakem. Příčinu tohoto velice neobvyklého chování je třeba hledat v tom, že při tání ledu se objem zmenšuje a pro pevnou fázi je tedy výhodnější přeměňovat se s rostoucím tlakem na fázi kapalnou. Pokles objemu při tání je důsledkem velmi otevřené krystalické struktury ledu: jak vidíme z **Obr. 4.10**, vzdálenosti mezi molekulami vody jsou v této struktuře udržovány vodíkovými vazbami. Při tání se ale tato struktura částečně bortí, proto má kapalná voda větší hustotu než led. Rozsáhlá tvorba vodíkových vazeb mezi molekulami vody se odráží v řadě dalších jejích vlastností, např. výjimečně vysoké teplotě varu a vysokých hodnotách kritické teploty a tlaku vody ve srovnání s látkami s podobnou molární hmotností.

Na **Obr. 4.9** také vidíme, že voda má jednu kapalnou fázi, ale vedle obyčejného ledu (Led I) existuje i řada dalších pevných fází. Některé z nich tají při vysokých teplotách (např. Led VII taje při 100 °C, ale existuje jen za tlaků vyšších než 2,5 GPa). Dvě další fáze, Led XIII a XIV, byly identifikovány v roce 2006 při –160 °C, ale oblasti jejich existence ještě nebyly vymezeny. Všimněte si, že ve fázovém diagramu vody se vedle trojného bodu, v němž koexistují pára, kapalná voda a Led I, vyskytují i četné další trojné body. Každý z nich nastává při určité hodnotě teploty a tlaku, které jsou neměnné. Různé tuhé fáze vody se liší uspořádáním molekul vody v krystalické struktuře: pod vlivem velmi vysokých tlaků se vodíkové vazby ohýbají a molekuly vody pak zaujímají jiná uspořádání. Znalost chování polymorfů ledu může přispět k objasnění pohybu ledovců, neboť led na spodu ledovce, spočívající na ostrých hranách skal, je vystaven velmi vysokým tlakům.

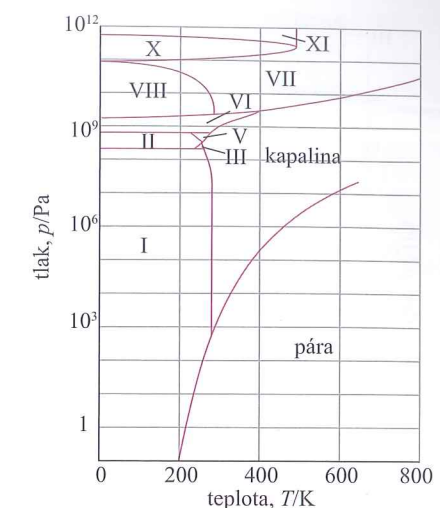
4.1.3.3 Helium

V úvahách o heliu při nízkých teplotách je třeba rozlišovat mezi izotopy ³He a ⁴He. Na **Obr. 4.11** je znázorněn fázový diagram izotopu ⁴He. Nízká hmotnost atomu helia a malý počet elektronů v atomovém obalu umožňují jen velmi slabé vzájemné interakce mezi atomy a způsobují, že se helium za nízkých teplot chová velmi neobvykle.

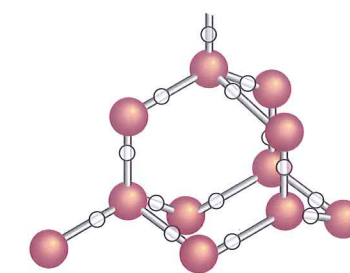
Například pevná a plynná fáze helia neexistují nikdy v rovnováze, ať je teplota jakkoli nízká. Atomy helia jsou tak lehké, že vibrují s velkou amplitudou i při velmi nízkých teplotách, takže se pevná fáze jednoduše nemůže vytvořit. Pevné helium lze získat jen tak, že přidržíme jeho atomy u sebe vyšším tlakem. Izotopy helia se chovají odlišně z kvantově-mechanických příčin, které objasníme v **Části 2**.

Čisté helium(⁴) má dvě kapalnou fáze. Fáze označená v diagramu He-I se chová jako normální kapalina; druhá kapalná fáze, He-II, je **supratekutina**. Nazývá se tak proto, že má nulovou viskozitu¹⁾. Odhlédneme-li od látek tvořících kapalnou krystalu, o kterých se zmíníme v **části I-5.2**, je helium jedinou známou

¹⁾ Nedávné výzkumy naznačují, že voda může mít také supratekutou kapalnou fázi.



Obr. 4.9: Experimentální fázový diagram vody ukazující různé pevné fáze



Obr. 4.10: Fragment struktury ledu (Led I). Každý atom kyslíku je vázán dvěma kovalentními vazbami s atomy vodíku a dvěma vodíkovými vazbami se sousedním kyslíkovým atomem; tak vzniká tetraedrická síť

Stručný komentář: Rozdíl pramení z odlišných jaderných spinů izotopů a Pauliho vylučovacího principu: ⁴He má $I = 0$ a je to boson; ³He má $I = 1/2$ a je to fermion.