

**Obr. 4.11:** Fázový diagram helia ( $^4\text{He}$ ). Křivka  $\lambda$  vyznačuje podmínky, za kterých jsou v rovnováze dvě kapalné fáze. Helium-II je supratekutá fáze. Všimněte si, že k získání helia v pevném stavu je nutný tlak přes 2 MPa. Popisky hcp a bcc označují různé pevné fáze, v nichž jsou atomy poskládány odlišným způsobem: hcp označuje hexagonální těsně uspořádanou soustavu a bcc kubickou těsně centrovanou soustavu (popis těchto struktur viz odst. 19.1.5).

látkou s hranicí mezi dvěma kapalnými fázemi. V Obr. 4.11 je to označeno jako  $\lambda$ -křivka (křivka  $\lambda$ ).

Fázové diagramy helia(4) a helia(3) se liší, nicméně také helium(3) má supra-tekutou fázi a je dále neobvyklé v tom, že jeho tání je exotermické ( $\Delta_{\text{fus}}H < 0$ ), a tudíž při teplotě tání je entropie kapaliny nižší než entropie pevné fáze ( $\Delta_{\text{fus}}S = \Delta_{\text{fus}}H/T_f$ ).

#### Využití v technologii

##### I-4.1 Nadkritické tekutiny

Nadkritický (superkritický) oxid uhličitý,  $\text{scCO}_2$ , je středem pozornosti díky rostoucímu počtu technologických procesů založených na použití rozpouštědel. Kritická teplota  $\text{CO}_2$ , 304,2 K (31,0 °C) a jeho kritický tlak 7,38 MPa jsou snadno dosažitelné,  $\text{CO}_2$  je levný a může být snadno recyklován. Hustota oxidu uhličitého v kritickém bodě je 0,45  $\text{g cm}^{-3}$ . Transportní vlastnosti každé nadkritické tekutiny (její difuzní chování, viskozita a tepelná vodivost) závisí ale silně na její hustotě, která je dále citlivá na tlak a teplotu. Hustoty nadkritické tekutiny mohou být tak podmínkami nastaveny zhruba od hodnoty 0,1  $\text{g cm}^{-3}$  blízké plynu do hodnoty 1,2  $\text{g cm}^{-3}$  odpovídající kapalině. Empirické pravidlo říká, že rozpustnost látky roste exponenciálně s hustotou nadkritické tekutiny, takže malé zvýšení tlaku, zvláště v blízkosti kritického bodu, může mít značně velký vliv na rozpustnost. Protože relativní permitivita (dielektrická konstanta) nadkritické tekutiny je vysoce citlivá na tlak a teplotu, je možné nastavením podmínek provádět reakci v polárním i v nepolárním prostředí, aniž by bylo nutné změnit rozpouštědlo, a takto lze pohodlně studovat vlivy rozpouštědla.

Velkou výhodou  $\text{scCO}_2$  je to, že po jeho odpaření nezůstávají žádná škodlivá rezidua, takže je i s přihlédnutím ke své nízké kritické teplotě rozpouštědlem ideálně vyhovujícím pro zpracování potravin a výrobu léčiv. Používá se například k odstraňování kofeinu z kávy nebo tuku z mléka. Nadkritická tekutina se stále častěji používá také v chemickém čištění, kde nahrazuje karcinogenní a životní prostředí poškozující chlorované uhlovodíky.

Nadkritický  $\text{CO}_2$  byl používán již od roku 1960 jako mobilní fáze v chromatografii (*Supercritical Fluid Chromatography*, SFC), ale svou oblibu ztratil, když byla zavedena výhodnější technika - vysoce účinné kapalinové chromatografie (*High-Performance Liquid Chromatography*, HPLC). Zájem o SFC se nicméně vrátil a dnes jsou v SFC možné separace, kterých nelze v HPLC dosáhnout, např. separace lipidů a fosfolipidů. Je možné analyzovat i velmi malé vzorky, až 1 pg. Zásadní výhodou SFC je to, že difuzní koeficienty v nadkritických tekutinách jsou o řád vyšší než v kapalinách, a vzhledem k nižšímu odporu proti přenosu hmoty mohou být proto separace SFC rychlejší či selektivnější.

Hlavní problém  $\text{scCO}_2$  spočívá v tom, že sám o sobě není až tak dobrým rozpouštědlem a k rozpuštění potenciálně zajímavých látek je potřeba přidávat surfaktanty. Chemické čištění na bázi  $\text{scCO}_2$  tak ve skutečnosti závisí na dostupnosti levných surfaktantů a podobně je tomu i v případě použití  $\text{scCO}_2$  jako rozpouštědla pro homogenní katalyzátory, např. komplexy přechodných kovů. Ukazuje se, že problém s rozpustností lze řešit dvěma hlavními přístupy. Jedním řešením je použít fluorované polymerní stabilizátory na bázi siloxanu, které umožňují průběh polymerizačních reakcí v  $\text{scCO}_2$ . Pro komerční využití těchto stabilizátorů je však nevýhodou jejich vysoká cena. Alternativní a mnohem levnější přístup spočívá na použití poly(ether-karbonátových) kopolymerů. Rozpustnost těchto kopolymerů v  $\text{scCO}_2$  lze nastavovat poměrem etherových a karbonátových skupin.

Kritická teplota vody je 374 °C a její kritický tlak je 22 MPa. Podmínky pro použití  $\text{scH}_2\text{O}$  jsou proto mnohem náročnější než v případě  $\text{scCO}_2$  a vlastnosti nadkritické tekutiny jsou vysoce citlivé na tlak. S klesající hustotou  $\text{scH}_2\text{O}$  se pak mění charakter roztoku od vodného roztoku, přes nevodný až nakonec na plynný. Reakční mechanismy se tak mohou měnit od takových, v nichž vystupují ionty, po takové, v nichž vystupují radikály.

## 4.2 Termodynamické aspekty fázových přechodů

Jak jsme viděli, termodynamickým kriteriem fázové rovnováhy je rovnost chemických potenciálů v každé fázi. Pro jednosložkový systém je chemický potenciál shodný s molární Gibbsovou energií dané fáze. Jelikož již víme, jak se chemický potenciál mění s teplotou a tlakem (viz odst. 3.3.3), budeme jistě umět odvodit, jak se při změně podmínek mění fázové rovnováhy.

### 4.2.1 Závislost stability na podmínkách

#### Důležité pojmy:

- Chemický potenciál látky klesá se vzrůstající teplotou úměrně velikosti její molární entropie.
- Chemický potenciál látky roste se stoupajícím tlakem úměrně jejímu molárnímu objemu.
- Je-li kondenzovaná fáze vystavena tlaku, její tlak nasycených par roste.

Při nízkých teplotách a za předpokladu, že tlak není příliš nízký, má nejnižší chemický potenciál pevná fáze, a je proto fází nejstabilnější. Chemické potenciály různých fází se ale mění s teplotou různou měrou, a tak nad určitou teplotou může mít nejnižší chemický potenciál nějaká jiná fáze (třeba jiná pevná fáze, kapalina nebo plyn). Jakmile tato situace nastane, přechod na tuto druhou fázi bude samovolný, a pokud to dovolí kinetika, bude také probíhat.

#### 4.2.1.1 Teplotní závislost fázové stability

Teplotní závislost Gibbsovy energie vyjadřuje prostřednictvím entropie systému, rovn. (3.53):  $(\partial G/\partial T)_p = -S$ . Vzhledem k tomu, že chemický potenciál čisté látky je jen jiným názvem pro její molární Gibbsovu energii, platí tedy

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m \quad \text{závislost chemického potenciálu na } T \quad (4.2)$$

Tento vztah ukazuje, že při zvyšování teploty chemický potenciál čisté látky klesá,  $S_m > 0$ , pro všechny látky, takže směrnice závislosti  $\mu$  proti  $T$  je záporná.

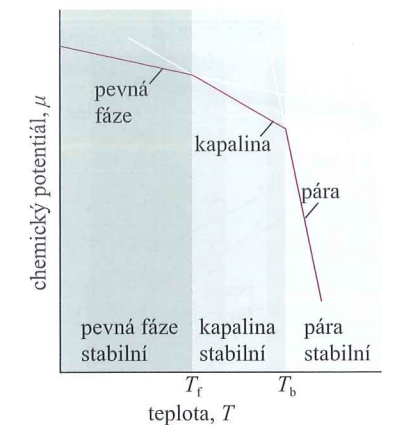
Protože  $S_m(\text{g}) > S_m(\text{l})$ , je podle rovn. (4.2) graf závislosti  $\mu$ - $T$  pro plyny strmější než pro kapaliny. Protože téměř vždy  $S_m(\text{l}) > S_m(\text{s})$ , je zase tato závislost pro kapalinu strmější než pro pevnou fázi dané látky. Zmíněné charakteristické chování je znázorněno na Obr. 4.12.

Protože záporná směrnice teplotní závislosti  $\mu(\text{l})$  je větší než pro  $\mu(\text{s})$ , při dostatečně vysoké teplotě se dostane  $\mu(\text{l})$  pod  $\mu(\text{s})$  a kapalná fáze se stane stabilnější fází: pevná látka taje. Chemický potenciál plynné fáze klesá se stoupající teplotou ještě strměji (molární entropie páry je značně vysoká), takže při určité teplotě poklesne natolik, že se dostane nejnižší. Pak bude nejstabilnější fází plyn a vypařování bude spontánním procesem.

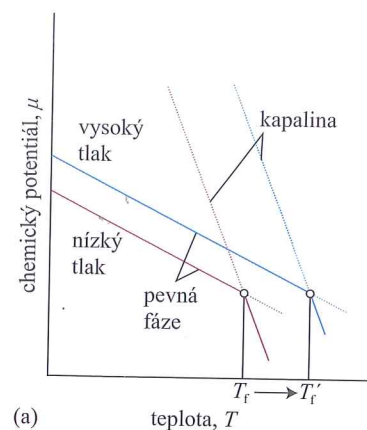
#### 4.2.1.2 Závislost teploty tání na vnějším tlaku

Většina látek taje při vyšší teplotě, je-li vystavena vyššímu tlaku. Vypadá to, jako by tlak bránil tvorbě méně husté kapalné fáze. Výjimky z tohoto chování tvoří látky, které mají v kapalně fázi vyšší hustotu než v pevné – patří k nim i voda. Působení tlaku na vodu podporuje tvorbu kapalné fáze, to znamená, že voda mrzne a led taje při nižší teplotě, pokud na ně působí zvýšený tlak.

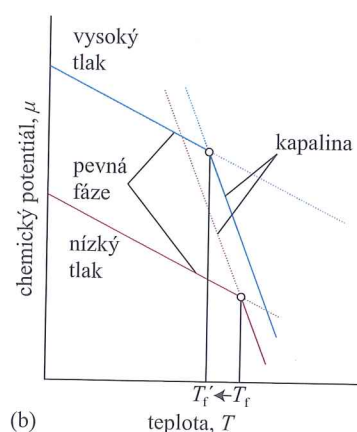
Odezvu teploty tání na působení tlaku můžeme vysvětlit následujícím způsobem. Změna chemického potenciálu s tlakem je dána – viz druhá z rovnic (3.53) – vztahem



**Obr. 4.12:** Schematické znázornění teplotní závislosti chemického potenciálu pevné, kapalné a plynné fáze látky (ve skutečnosti jsou čáry zakřivené). Fáze s nejnižším chemickým potenciálem při dané teplotě je při této teplotě tou nejstabilnější fází. Teploty přechodů, tj. teplota tání a teplota varu ( $T_f$  resp.  $T_b$ ) jsou teploty, za kterých jsou chemické potenciály příslušných dvou fází stejné



(a) teplota, T



(b) teplota, T

**Obr. 4.13:** Závislost chemického potenciálu látky na teplotě je ovlivněna i molárním objemem dané fáze. Červené a modré přímky schematicky znázorňují vliv rostoucího tlaku na chemický potenciál pevné a kapalné fáze (ve skutečnosti jsou to zakřivené čáry) a odpovídající vliv na teplotu tuhnutí. (a) V tomto případě je molární objem pevné fáze menší než molární objem kapaliny a  $\mu(s)$  roste s tlakem pomaleji než  $\mu(l)$ . Výsledkem je, že teplota tuhnutí s tlakem vzrůstá. (b) Zde je molární objem pevné fáze větší než molární objem kapalné fáze (jako je tomu u vody),  $\mu(s)$  roste s tlakem rychleji než  $\mu(l)$ , a teplota tuhnutí se tedy s tlakem snižuje.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m \quad \text{závislost chemického potenciálu na } p \quad (4.3)$$

Tato rovnice říká, že směrnice závislosti chemického potenciálu na tlaku je rovna molárnímu objemu látky. Vzrůst tlaku zvyšuje chemický potenciál každé látky (protože  $V_m > 0$ ). Pro většinu látek  $V_m(l) > V_m(s)$  a podle uvedené rovnice se tedy chemický potenciál kapalné fáze bude zvyšovat s tlakem větší měrou než pro pevnou fázi. Jak je vidět z **Obr. 4.13a**, tlak v takovém případě mírně zvyšuje teplotu tání. Pro vodu však platí  $V_m(l) < V_m(s)$ , tedy zvýšení tlaku zvyšuje chemický potenciál pevné fáze více než chemický potenciál kapalné fáze. V tomto případě se teplota tání s rostoucím tlakem mírně snižuje (**Obr. 4.13**).

**Příklad 4.1:** Vyhodnocení vlivu tlaku na chemický potenciál

Vypočítejte, jaký vliv bude mít zvýšení tlaku ze 100 kPa na 200 kPa při 0 °C na chemický potenciál ledu a vody. Za daných podmínek je hustota ledu 0,917 g cm<sup>-3</sup> a kapalné vody 0,999 g cm<sup>-3</sup>.

**Postup:** Z rovn. (4.3) víme, že změna chemického potenciálu nestlačitelné látky při změně tlaku o  $\Delta p$  je  $\Delta \mu = V_m \Delta p$ . K výpočtu tedy potřebujeme znát molární objemy těchto dvou fází vody. Příslušné hodnoty získáme z hustoty  $\rho$  a molární hmotnosti  $M$  užitím vztahu  $V_m = M/\rho$ . Dosazovat budeme do výsledného vztahu  $\Delta \mu = M \Delta p / \rho$ .

**Řešení:** Molární hmotnost vody je 18,02 g mol<sup>-1</sup> (1,802 · 10<sup>-2</sup> kg mol<sup>-1</sup>), a tedy

$$\Delta \mu(\text{led}) = \frac{(1,802 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1})(1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa})}{917 \text{ kg m}^{-3}} = +1,97 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta \mu(\text{voda}) = \frac{(1,802 \cdot 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1})(1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa})}{999 \text{ kg m}^{-3}} = +1,80 \text{ J mol}^{-1}$$

Numerický výsledek interpretujeme následovně: chemický potenciál ledu roste s tlakem silněji než u kapalné vody, takže pokud byly tyto fáze původně v rovnováze při 100 kPa, pak při tlaku 200 kPa bude mít led tendenci tát.

**Vyzkoušejte se sami 4.1:** Vypočítejte, jaký bude mít vliv zvýšení tlaku o 100 kPa na kapalnou a pevnou fázi oxidu uhličitého (molární hmotnost 44,0 g mol<sup>-1</sup>), jež jsou ve vzájemné rovnováze, přičemž jejich hustoty jsou 2,35 g cm<sup>-3</sup> a 2,50 g cm<sup>-3</sup>.

[ $\Delta \mu(l) = +1,87 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $\Delta \mu(s) = +1,76 \text{ J mol}^{-1}$ , zvýšení tlaku způsobí tuhnutí]

#### 4.2.1.3 Vliv vnějšího tlaku na tlak nasycené páry kapaliny

Je-li kondenzovaná fáze vystavena zvýšenému vnějšímu tlaku, její tlak nasycené páry roste: molekuly jsou takto vytlačovány z kondenzované fáze a unikají ve formě plynu. Tlak je možné na kondenzovanou fázi vyvinout buď mechanicky, nebo prostřednictvím inertního plynu (viz **Obr. 4.14**). V tom případě není již plynná fáze jednosložková a tlak páry sledované látky je v ní tlakem parciálním. Bude-li plynná fáze v rovnováze s kondenzovanou fází, mluvíme o **parciálním tlaku páry** dané látky. Je-li kondenzovanou fází kapalina, může být určitou komplikací (kterou zde nebereme v úvahu) rozpouštění tlakujícího plynu a tím vyvolaná následná změna vlastností kapaliny. Další možná komplikace nastává, přitahují-li molekuly tlakujícího plynu molekuly z kapaliny a procesem nazývaným **solvatace v plynné fázi** s nimi vytvářejí plynné komplexy.

Jak odvodíme v **Odůvodnění 4.2**, mezi tlakem páry  $p$ , když na systém působí dodatečný vnější tlak  $\Delta P$ , a tlakem nasycených par,  $p^*$ , který by kapalina vykazovala bez dodatečného tlaku, platí vztah

$$p = p^* \exp(V_m(l) \Delta P / RT) \quad \text{vliv vnějšího tlaku na tlak nasycených par} \quad (4.4)$$

Tato rovnice ukazuje, jak tlak nasycených par roste s rostoucím vnějším tlakem působícím na kondenzovanou fázi.

**Odůvodnění 4.2:** Tlak nasycených par kapaliny za zvýšeného vnějšího tlaku

K výpočtu tlaku nasycených par kapaliny vystavené zvýšenému vnějšímu tlaku použijeme skutečnost, že v rovnováze se chemické potenciály kapaliny a její páry rovnají:  $\mu(l) = \mu(g)$ . Odtud plyne, že pro každou změnu zachovávanou tuto rovnováhu musí být změna  $\mu(l)$  rovna změně  $\mu(g)$ , tedy  $d\mu(l) = d\mu(g)$ . Jestliže se tlak  $P$  působící na kapalinu zvýší o  $dP$ , její chemický potenciál se změní o  $d\mu(l) = V_m(l) dP$ . Chemický potenciál páry se změní o  $d\mu(g) = V_m(g) dp$ , kde  $dp$  je změna tlaku páry, kterou chceme zjistit. Budeme-li považovat páru za ideální plyn, můžeme za její molární objem dosadit  $V_m(g) = RT/p$ , čímž dostaneme  $d\mu(g) = RT dp/p$ . Nyní položíme změny chemických potenciálů obou fází sobě rovny a získáme

$$RT dp/p = V_m(l) dP$$

Tento výraz můžeme integrovat, zvolíme-li příslušné integrační meze.

Pokud na kapalinu nepůsobí žádný dodatečný tlak, je  $P$  (tlak, jemuž je kapalina vystavena) roven přirozenému tlaku nasycených par  $p^*$ ; je-li ale  $P = p^*$ , pak platí také  $p = p^*$ . Pokud na kapalinu působí ještě dodatečný vnější tlak  $\Delta P$ , pak  $P = p + \Delta P$ , kde  $p$  je tlak páry, který hledáme. Vliv vnějšího tlaku na tlak páry je obecně malý, takže s dobrým přiblížením můžeme  $p$  ve výrazu  $p + \Delta P$  nahradit samotným  $p^*$  a za horní mez integrálu dosadit  $p^* + \Delta P$ . Integrovat tedy máme následující vztah

$$RT \int_{p^*}^{p^* + \Delta P} \frac{dp}{p} = \int_{p^*}^{p^* + \Delta P} V_m(l) dP$$

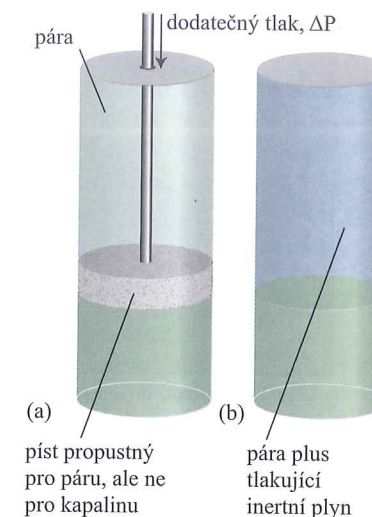
Po vydělení obou stran rovnice členem  $RT$  a za předpokladu, že molární objem kapaliny se v příslušném rozsahu nezmění, dostaneme

$$\int_{p^*}^{p^* + \Delta P} \frac{dp}{p} = \frac{V_m(l)}{RT} \int_{p^*}^{p^* + \Delta P} dP$$

Integrace obou stran je nyní jednoduchá a vede ke vztahu

$$\ln \frac{p}{p^*} = \frac{V_m(l)}{RT} \Delta P$$

což po odlogaritmování dává rovn. (4.4).



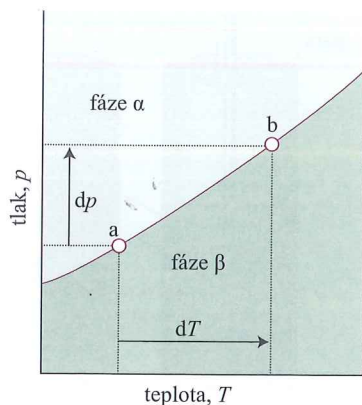
**Obr. 4.14:** Kondenzovaná fáze může být vystavena dodatečnému tlaku buď (a) mechanickým stlačováním nebo (b) působením tlakujícího inertního plynu. Dodatečný tlak způsobuje růst tlaku nasycených par kondenzované fáze

**Názorný příklad:** Pro vodu, která má při 25 °C hustotu 0,997 g cm<sup>-3</sup>, tedy molární objem 18,1 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>, dostaneme při zvýšení tlaku o 1 MPa (tj.  $\Delta P = 1,0 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ ),

$$\frac{V_m(l) \Delta P}{RT} = \frac{(1,81 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1})(1,0 \cdot 10^6 \text{ Pa})}{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298 \text{ K})} = \frac{1,81 \cdot 1,0 \cdot 10}{8,3145 \cdot 298}$$

Odtud plyne, že  $p = 1,0073 p^*$ , tj. tlak par vody se zvýší o 0,73 procenta.

**Vyzkoušejte se sami 4.2:** Vypočítejte vliv zvýšení tlaku o 10 MPa na tlak nasycených par benzenu při 25 °C. Benzen má při dané teplotě hustotu 0,879 g cm<sup>-3</sup>. [43 procent]



**Obr. 4.15:** Jestliže zvýšíme tlak v systému, v němž jsou dvě fáze v rovnováze (bod a), poruší se rovnováha. Rovnováhu lze obnovit změnou teploty, čímž se posune stav systému do bodu b. Odtud plyne, že mezi  $dp$  a  $dT$  existuje vztah, který zajišťuje, že systém zůstane v rovnováze, když jednu z proměnných změním

## 4.2.2 Poloha koexistenčních křivek

### Důležité pojmy:

- Clapeyronova rovnice určuje směrnicí koexistenční křivky.
- O směrnicí koexistenční křivky pevná fáze–kapalina rozhoduje entalpie tání.
- Clausiova–Clapeyronova rovnice je aproximace; říká, že o směrnicí koexistenční křivky kapalina–pára rozhoduje výparná entalpie.
- Obdobně o směrnicí koexistenční křivky pevná fáze–pára rozhoduje sublimační entalpie.

Koexistenční křivky vyjadřují tlaky a teploty, při nichž mohou dvě fáze existovat společně vedle sebe v rovnováze. Ve fázovém diagramu je můžeme přesně lokalizovat na základě skutečnosti, že dvě fáze jsou v rovnováze, jestliže jsou jejich chemické potenciály stejné. Jsou-li tedy fáze  $\alpha$  a  $\beta$  v rovnováze, platí

$$\mu(\alpha; p, T) = \mu(\beta; p, T) \quad (4.5)$$

Řešení této rovnice ve formě závislosti  $p$  na  $T$  dává rovnici koexistenční křivky.

### 4.2.2.1 Směrnicí koexistenčních křivek

Při diskusi koexistenčních křivek se ukazuje jako nejjednodušší vycházet z jejich směrnic  $dp/dT$ . Uvažujme, že  $p$  a  $T$  se infinitezimálně změní, ale tak, aby fáze  $\alpha$  a  $\beta$  zůstaly v rovnováze. Chemické potenciály obou fází jsou ve výchozím stavu stejné (tyto fáze jsou v rovnováze) a zůstanou stejné i poté, co se podmínky změní a systém se dostane do stavu odpovídajícího jinému bodu koexistenční křivky, kde jsou tyto fáze i nadále v rovnováze (viz **Obr. 4.15**). Proto se změny chemických potenciálů těchto dvou fází musí rovnat a lze psát  $d\mu(\alpha) = d\mu(\beta)$ . Podle rov. (3.52) platí  $dG = -S dT + V dp$  a víme, že  $d\mu = -S_m dT + V_m dp$ , takže pro obě fáze platí

$$-S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp$$

kde  $S_m(\alpha)$  a  $S_m(\beta)$  jsou molární entropie těchto fází a  $V_m(\alpha)$  a  $V_m(\beta)$  jsou jejich molární objemy. Odtud tedy

$$[V_m(\beta) - V_m(\alpha)]dp = [S_m(\beta) - S_m(\alpha)]dT$$

což po úpravě dává **Clapeyronovu rovnici**:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}S}{\Delta_{\text{trs}}V} \quad \text{Clapeyronova rovnice} \quad (4.6)$$

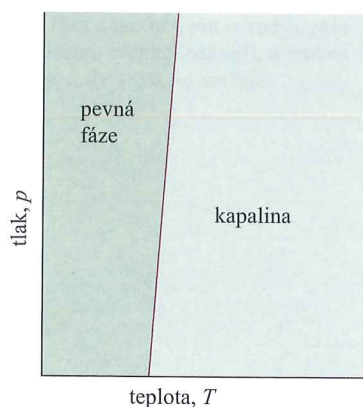
kde  $\Delta_{\text{trs}}S = S_m(\beta) - S_m(\alpha)$  a  $\Delta_{\text{trs}}V = V_m(\beta) - V_m(\alpha)$  představují změnu entropie resp. objemu při příslušném fázovém přechodu. Clapeyronova rovnice je exaktním vztahem pro směrnicí tečny ke koexistenční křivce a platí v každém jejím bodě. Touto rovnicí se řídí všechny fázové rovnováhy všech čistých látek. Vyplývá z ní, že fázové diagramy mohou být vypočítány a interpretovány na základě termodynamických dat. Pro praxi je zvlášť užitečnou aplikací zejména předpověď závislosti teplot tání a varu na tlaku.

### 4.2.2.2 Koexistenční křivka pevná fáze – kapalina

Tání (tavení) je doprovázeno změnou molární entalpie  $\Delta_{\text{fus}}H$  a nastává při teplotě  $T$ . Molární entropie tání při teplotě  $T$  je tedy  $\Delta_{\text{fus}}H/T$  (viz **odst. 3.1.3**) a Clapeyronova rovnice tím nabývá tvaru

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T\Delta_{\text{fus}}V} \quad \text{směrnicí koexistenční křivky pevná fáze–kapalina} \quad (4.4)$$

kde  $\Delta_{\text{fus}}V$  je změna molárního objemu, ke které dochází během tání. Entalpie tání je kladná (jedinou výjimkou je  $^3\text{He}$ ) a změna objemu je vždy malá a obvykle také kladná. Proto je směrnicí  $dp/dT$  velká a pro většinu látek kladná (viz **Obr. 4.16**).



**Obr. 4.16:** Typická koexistenční křivka pevná fáze–kapalina směřuje strmě vzhůru. Tento sklon znamená, že s rostoucím tlakem teplota tání roste. Takto se chová naprostá většina látek

Rovnici koexistenční křivky můžeme snadno získat integrací  $dp/dT$  za předpokladu, že  $\Delta_{\text{fus}}H$  a  $\Delta_{\text{fus}}V$  se mění tak málo s teplotou a tlakem, že je lze považovat za konstantní. Označíme-li  $T^*$  teplotu tání při tlaku  $p^*$  a  $T$  teplotu tání při tlaku  $p$ , lze požadovanou integraci zapsat následovně

$$\int_{p^*}^p dp = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T}$$

Odtud pak pro rovnici koexistenční křivky pevná fáze–kapalina dostaneme

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \ln \frac{T}{T^*} \quad (4.8)$$

Tuto rovnici poprvé odvodil další Thomson – James, bratr Williama, lorda Kelvina.

Pokud se teploty  $T$  a  $T^*$  liší jen málo, můžeme logaritmus v rov. (4.8) aproximovat lineární závislostí

$$\ln \frac{T}{T^*} = \ln \left( 1 + \frac{T - T^*}{T^*} \right) \approx \frac{T - T^*}{T^*}$$

Potom dostaneme

$$p = p^* + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{T^* \Delta_{\text{fus}}V} (T - T^*) \quad (4.9)$$

Tato rovnice odpovídá v diagramu  $p$ – $T$  strmé přímce (jako v **Obr. 4.16**).

### 4.2.2.3 Koexistenční křivka kapalina – pára

Výparná entropie při teplotě  $T$  je rovna  $\Delta_{\text{vap}}H/T$ ; Clapeyronova rovnice pro fázovou rovnováhu kapalina–pára bude mít tedy tvar

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T\Delta_{\text{vap}}V} \quad \text{směrnicí koexistenční křivky fáze–kapalina} \quad (4.10)$$

Výparná entalpie má kladnou hodnotu, změna objemu při vypařování  $\Delta_{\text{vap}}V$  je také kladná a velká. Proto je  $dp/dT$  kladná, ale výrazně menší než pro rovnováhu pevná fáze–kapalina. Odtud plyne, že  $dT/dp$  má naopak velkou hodnotu, a tedy teplota varu je na tlak mnohem citlivější než teplota tuhnutí.

### Příklad 4.2: Odhad vlivu tlaku na teplotu varu

Odhadněte typickou citlivost teploty varu kapaliny na tlak.

**Postup:** Použijeme rov. (4.10) a v ní odhadneme pravou stranu. Člen  $\Delta_{\text{vap}}H/T$  představuje Troutonovu konstantu (viz **odst. 3.1.3.2**). Protože molární objem plynu je podstatně větší než molární objem kapaliny, můžeme psát

$$\Delta_{\text{vap}}V = V_m(\text{g}) - V_m(\text{l}) \approx V_m(\text{g})$$

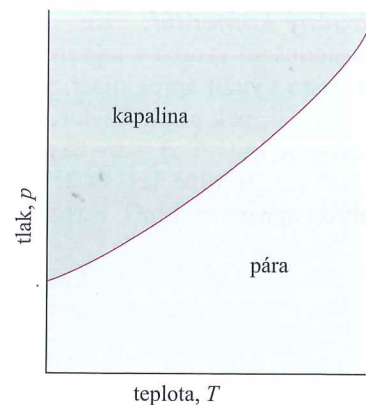
a za  $V_m(\text{g})$  dosadit (alespoň za nízkých tlaků) molární objem ideálního plynu.

**Řešení:** Troutonova konstanta má hodnotu  $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Molární objem ideálního plynu při normálním tlaku a teplotě  $25^\circ\text{C}$  je zhruba  $25 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Takže

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 3,4 \cdot 10^3 \text{ Pa K}^{-1}$$

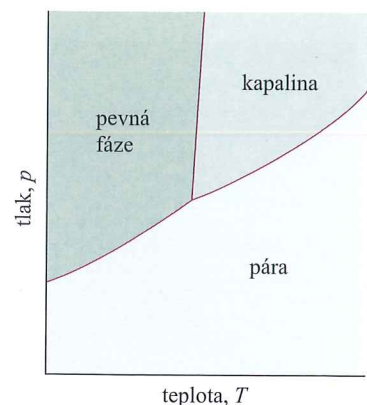
Tato hodnota odpovídá tedy  $dT/dp = 0,29 \text{ K kPa}^{-1}$ . Při změně tlaku o  $+10 \text{ kPa}$  můžeme tak očekávat změnu teploty varu přibližně o  $+3 \text{ K}$ .

**Vyzkoušejte se sami 4.3:** Odhadněte  $dT/dp$  pro vodu při její normální teplotě varu. Použijte informaci z **Tab. 3.2** a vztah  $V_m(\text{g}) = RT/p$ .  
[0,28 K kPa<sup>-1</sup>]



**Obr. 4.17:** Typická koexistenční křivka kapalina-pára. Křivku lze považovat za graf závislosti tlaku nasycených par na teplotě. Poznamenejme, že v některých zobrazeních fázových diagramů používajících pro tlak logaritmickou stupnici má tato koexistenční křivka opačné zakřivení (viz Obr. 4.11). Koexistenční křivka kapalina-pára končí v kritickém bodě (ten zde není zobrazen)

**Správné použití:** Vzhledem k citlivosti exponenciálních funkcí na hodnotu argumentu je nanejvýš vhodné provádět numerické výpočty, jako je tento, bez vyčíslování jednotlivých kroků a zaokrouhlování dílčích hodnot.



**Obr. 4.18:** V trojném bodě, kde se koexistenční křivky setkávají, má koexistenční křivka pevná fáze-pára větší sklon než koexistenční křivka kapalina-pára, neboť sublimační entalpie je větší než výparná entalpie

Jelikož molární objem plynu je mnohem větší než molární objem kapaliny, můžeme psát  $\Delta_{\text{vap}}V \approx V_{\text{m}}(\text{g})$  (jako v **Příkladu 4.2**). Jestliže se plyn navíc chová ideálně, můžeme položit  $V_{\text{m}}(\text{g}) = RT/p$ . S těmito dvěma aproximacemi přechází Clapeyronova rovnice na tvar

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{T(RT/p)}$$

což můžeme upravit do tvaru Clausiovy–Clapeyronovy rovnice

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{RT^2} \quad \text{Clausiova–Clapeyronova rovnice} \quad (4.11)$$

jež vyjadřuje závislost tlaku nasycených par na teplotě. (Při úpravě jsme využili vztah  $dx/x = d \ln x$ .) Podobně jako Clapeyronova rovnice (která je exaktní) i Clausiova–Clapeyronova rovnice (která je aproximací) je důležitým nástrojem pro porozumění fázovým diagramům, určuje konkrétně polohu a tvar koexistenčních křivek kapalina-pára a pevná fáze-pára.

Dovoluje nám předpovědět, jak se mění tlak nasycených par s teplotou a jak se teplota varu mění s tlakem. Pokud například předpokládáme, že výparná entalpie nezávisí na teplotě, můžeme tuto rovnici snadno integrovat a dostaneme

$$\int_{\ln p^*}^{\ln p} d \ln p = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

kde  $p^*$  je tlak nasycených par při teplotě  $T^*$  a  $p$  je jeho hodnota při teplotě  $T$ . Jelikož integrál na levé straně dává  $\ln(p/p^*)$ , jsou tyto tlaky spojeny vztahem

$$p = p^* e^{-\chi} \quad \chi = \ln \frac{p}{p^*} + \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad (4.12)$$

Závislost  $p(T)$  daná rov. (4.12) je jako koexistenční křivka kapalina-pára vynesena na **Obr. 4.17**. Tato křivka sahá jen do kritické teploty  $T_c$ , protože nad touto teplotou již kapalina neexistuje.

**Názorný příklad:** Rovnici (4.12) lze použít k odhadu tlaku nasycených par kapaliny při požadované teplotě ze znalosti její normální teploty varu, tj. teploty, při níž je tlak nasycených par roven 101,325 kPa. Normální teplota varu benzenu je 80 °C (353 K) a (z **Tab. 2.3**)  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 30,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . K výpočtu tlaku nasycených par při 20 °C (293 K) tedy zapíšeme

$$\chi = \frac{3,08 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left( \frac{1}{293 \text{ K}} - \frac{1}{353 \text{ K}} \right) = \frac{3,08 \cdot 10^4}{8,3145} \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{353} \right)$$

a odtud dosadíme do rov. (4.12) spolu s  $p^* = 101 \text{ kPa}$ . Výsledek je 12 kPa. Experimentální hodnota je 10 kPa.

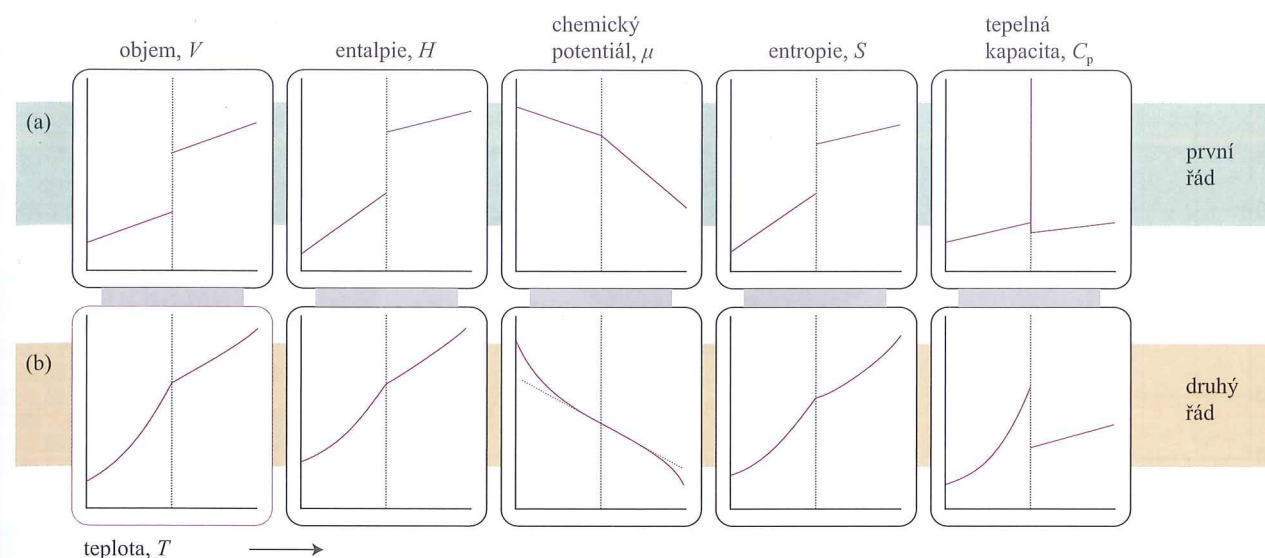
#### 4.2.2.4 Koexistenční křivka pevná fáze-pára

Jediný rozdíl mezi tímto a předchozím případem spočívá v nahrazení výparné entalpie entalpií sublimační,  $\Delta_{\text{sub}}H$ . Protože sublimační entalpie je větší než výparná entalpie (uvědomte si, že  $\Delta_{\text{sub}}H = \Delta_{\text{fus}}H + \Delta_{\text{vap}}H$ ), z Clausiovy–Clapeyronovy rovnice vyplývá, že v okolí trojného bodu, kde se křivky setkávají, bude sublimační křivka strmější než křivka výparná (viz **Obr. 4.18**).

#### 4.2.3 Ehrenfestova klasifikace fázových přechodů

**Důležité pojmy:**

(a) Chování termodynamických funkcí při teplotě přechodu definuje typ fázového přechodu.



**Obr. 4.19:** Změny termodynamických vlastností doprovázející fázový přechod (a) prvního řádu a (b) druhého řádu

(b) Tato klasifikace určuje i druh molekulárního procesu, který nastává při fázovém přechodu.

Existuje více různých typů fázových přechodů, které zahrnují jak dobře známé příklady tání a vypařování, tak i méně běžné případy přechodů jako pevná fáze-pevná fáze, vodič-supravodič a tekutina-supratekutina. Nyní uvidíme, že ke klasifikaci fázových přechodů do různých typů lze využít termodynamické vlastnosti látek, zejména chování chemického potenciálu. Toto klasifikační schéma původně navrhl Paul Ehrenfest, a je proto známé pod názvem **Ehrenfestova klasifikace**.

#### 4.2.3.1 Termodynamická podstata

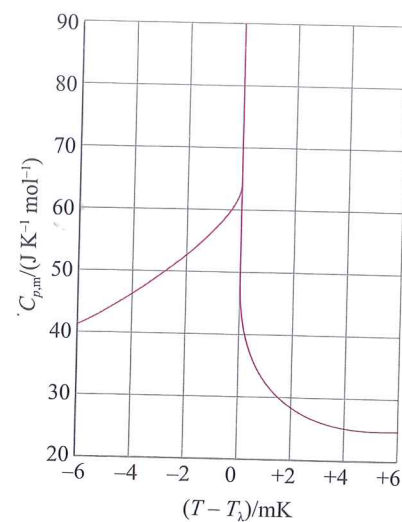
Mnohé běžné fázové přechody, např. tání a vypařování, jsou spojeny se změnou entalpie a objemu. Tyto změny ovlivňují směrnici závislosti chemického potenciálu na teplotě a tlaku na obou stranách fázového přechodu. Pro přechod fáze  $\alpha$  na fázi  $\beta$  platí

$$\left( \frac{\partial \mu(\beta)}{\partial p} \right)_T - \left( \frac{\partial \mu(\alpha)}{\partial p} \right)_T = V_{\text{m}}(\beta) - V_{\text{m}}(\alpha) = \Delta_{\text{trs}}V \quad (4.13)$$

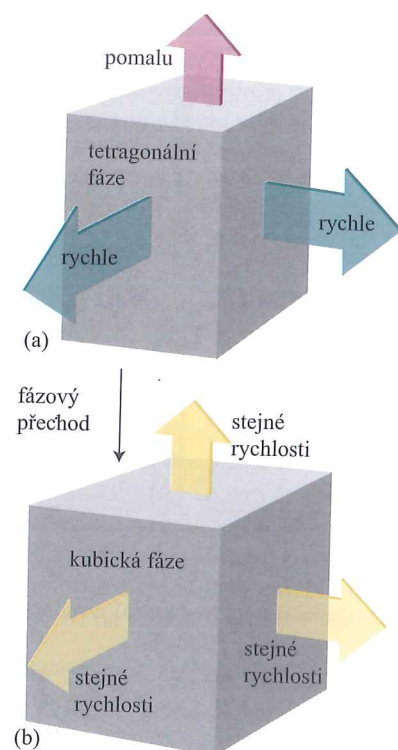
$$\left( \frac{\partial \mu(\beta)}{\partial T} \right)_p - \left( \frac{\partial \mu(\alpha)}{\partial T} \right)_p = -S_{\text{m}}(\beta) + S_{\text{m}}(\alpha) = -\Delta_{\text{trs}}S = -\frac{\Delta_{\text{trs}}H}{T_{\text{trs}}}$$

Vzhledem k tomu, že veličiny  $\Delta_{\text{trs}}V$  a  $\Delta_{\text{trs}}H$  mají nenulovou hodnotu, vyplývá odtud, že pro takové přechody mají závislosti chemického potenciálu na teplotě nebo tlaku na obou stranách fázového přechodu různý sklon (viz **Obr. 4.19a**). První derivace chemického potenciálu podle teploty i podle tlaku tedy vykazují v bodě přechodu nespojitost.

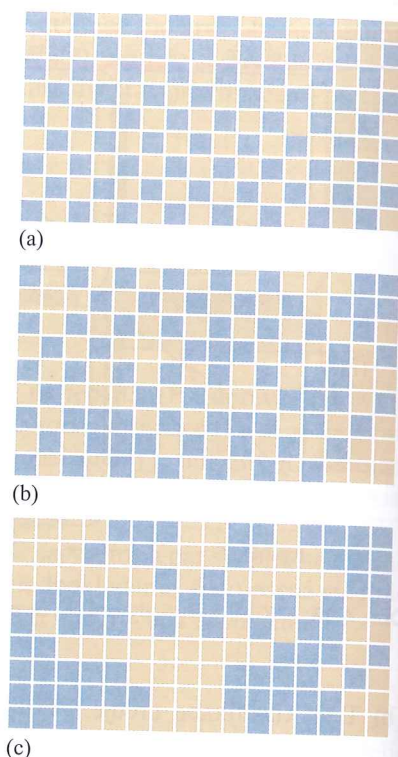
Fázový přechod, pro který je první derivace chemického potenciálu podle teploty nespojitá v bodě přechodu, se klasifikuje jako **fázový přechod prvního řádu**. Tepelná kapacita látky za konstantního tlaku,  $C_p$ , představuje směrnici závislosti její entalpie na teplotě. Při přechodu prvního řádu se  $H$  při infinitezimální změně teploty změní skokem o konečnou hodnotu, a tepelná kapacita tedy dosahuje nekonečných hodnot. Fyzikální podstata této skutečnosti spočívá v tom, že dodávaná tepelná energie se spotřebovává na realizaci fázového přechodu, a ne na růst teploty. Například vroucí voda si udržuje konstantní teplotu, bez ohledu na množství dodávaného tepla.



**Obr. 4.20:**  $\lambda$ -Křivka helia. Tvar křivky dal vzniknout i pojmenování  $\lambda$ -přechod. Při teplotě  $T_\lambda$  tohoto přechodu dosahuje tepelná kapacita nekonečných hodnot



**Obr. 4.21:** Jeden z výkladů fázového přechodu druhého řádu, v němž se tetragonální fáze s teplotou roztahuje rychleji ve dvou směrech než ve třetím, a v důsledku toho přejde při určité teplotě na kubickou fázi (a), která se roztahuje stejnou měrou ve všech třech směrech (b). Jelikož při teplotě přechodu nedochází k žádnému přeuspořádání atomů, je entalpie přechodu nulová



**Obr. 4.22:** Přechod o-d (order-disorder). (a) Při  $T = 0$  existuje perfektní uspořádání, kde se různé druhy atomů pravidelně střídají v obsazování mřížkových pozic. (b) S rostoucí teplotou si atomy vyměňují místa a v některých oblastech vznikají ostrůvky stejných druhů atomů. (c) Při teplotě přechodu a nad ní se ostrůvky vyskytují zcela nahodile v celém objemu vzorku

**Fázový přechod druhého řádu** v Ehrenfestově pojetí je takový přechod, při němž se první derivace chemického potenciálu podle teploty mění spojitě, ale druhá derivace je nespojitá. Spojitost směrnice závislosti  $\mu$  na  $T$  (graf se stejnou směrnicí z obou stran přechodu) znamená, že objem a entropie (a tedy také entalpie) se při fázovém přechodu nemění (viz **Obr. 4.19b**).

Tepelná kapacita se při přechodu mění nespojitě, ale nedosahuje nekonečných hodnot. Příkladem přechodu druhého řádu je přechod od vodivosti k supravodivosti u kovů za nízkých teplot<sup>2)</sup>.

Termín **přechod  $\lambda$**  ( $\lambda$ -přechod) se používá pro ty fázové přeměny, které sice nejsou prvního řádu, nicméně tepelná kapacita při nich dosahuje nekonečných hodnot. Tepelná kapacita systému při takových přechodech vykazuje typicky značný nárůst už před přechodem (viz **Obr. 4.20**) a tvar křivky závislosti tepelné kapacity na teplotě připomíná řecké písmeno lambda. Tento typ fázového přechodu zahrnuje přechody o-d (přechody *order-disorder*) slitin, vznik feromagnetismu a přechod kapalného helia z tekutého do supratekutého stavu.

#### 4.2.3.2 Molekulární interpretace

Fázové přechody prvního řádu jsou typicky spojeny s přeskupením atomů, molekul nebo iontů a následnou změnou energie jejich interakcí. Vypařování například eliminuje soudržnost molekul a přechod jednoho iontového polymor-

<sup>2)</sup> Elektrická vodivost kovových vodičů klesá s rostoucí teplotou. Supravodič je pevná látka, jež vede elektrinu bez odporu. Podrobněji viz **kap. 19**.

fu na jiný (např. kalcitu na aragonit) je spojen s přestavením relativních pozic iontů.

Jeden typ přechodu druhého řádu je spojen se změnou symetrie krystalické struktury pevné látky. Předpokládejme uspořádání atomů znázorněné na **Obr. 4.21a**, kde jeden rozměr (jeden parametr elementární buňky) je delší než zbylé dva, které jsou stejné. Tato krystalická struktura se klasifikuje jako tetragonální (viz **odst. 19.1.1**). Předpokládejme dále, že dva kratší rozměry se s růstem teploty zvětšují rychleji než delší rozměr. Může tedy dojít ke stavu, kdy se všechny rozměry vyrovnají. Za této situace má krystal kubickou symetrii (viz **Obr. 4.21b**) a při vyšších teplotách se již bude roztahovat ve všech směrech stejně (neboť mezi směry již nelze rozlišit). Způsobem, jaký jsme popsali, došlo tedy k fázovému přechodu z tetragonální na kubickou pevnou fázi, protože však nebyl doprovázen žádnou nespojitostí interakční energie mezi atomy ani objemu, který atomy zaujímají, tento přechod není přechodem prvního řádu.

Příkladem  $\lambda$ -přechodu může být přechod o-d v  $\beta$ -mosazi (CuZn). Nízkoteplotní fáze této slitiny je uspořádaným seskupením střídajících se atomů Cu a Zn. Vysokoteplotní fáze představuje naopak nahodilé seskupení atomů (viz **Obr. 4.22**). Při  $T = 0$  je uspořádání dokonalé, ale jak teplota roste, začnou se tvořit enklávy s neuspořádanou strukturou. Tvorba enkláv má kooperativní charakter: jakmile si dva atomy v důsledku tepelného pohybu vymění pozice, je pro jejich sousedy snazší udělat totéž. Ostrůvky takto postupně narůstají, až při teplotě přechodu (742 K) zaplní celý krystal. Tepelná kapacita s teplotou blíží se teplotě přechodu výrazně roste, neboť vzhledem ke kooperativnímu charakteru přechodu je pro systém čím dál tím výhodnější investovat dodávané teplo do fázové přeměny, než je ukládat do tepelného pohybu.

## Seznam nejdůležitějších vztahů

Vlastnost	Rovnice	Komentář
chemický potenciál	$\mu = G_m$	pro čistou látku
fázové pravidlo	$F = C - P + 2$	
závislost $\mu$ na teplotě	$(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m$	
závislost $\mu$ na tlaku	$(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$	
tlak nasycených par při působení dodatečného vnějšího tlaku	$p = p^* \exp(V_m \Delta P / RT)$	$\Delta P = P_{\text{vnější}} - p^*$
Clapeyronova rovnice	$dp/dT = \Delta_{\text{tr}} S / \Delta_{\text{tr}} V$	
Clausiova-Clapeyronova rovnice	$d \ln p / dT = \Delta_{\text{vap}} H / RT^2$	předpokládá se $V_m(\text{g}) \gg V_m(\text{l})$ a ideální chování páry

Schéma souvislostí mezi základními rovnicemi naleznete na zadní předsádce.

## Otázky

**4.1** Vysvětlete význam chemického potenciálu pro popis fázových rovnováh.

**4.2** Proč se chemický potenciál mění s tlakem i v případě nestlačitelných systémů (tj. systémů, jejichž objem se s tlakem nemění)?

**4.3** Jak lze užít DSC k identifikaci fázových přechodů?

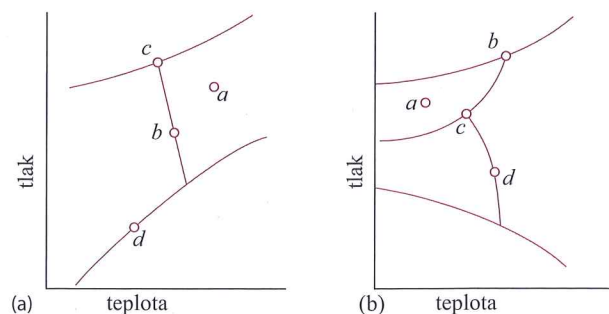
**4.4** Co bychom pozorovali, kdybychom měnili stav vzorku vody po cestě obkružující v nevelké vzdálenosti kritický bod vody?

**4.5** S využitím knihovnic a internetových zdrojů zpracujte pojednání o principech, výhodách, nevýhodách a současném použití nadkritických tekutin.

**4.6** Uveďte rozdíly mezi fázovým přechodem prvního řádu, druhého řádu a  $\lambda$ -přechodem na molekulové i na makroskopické úrovni.

## Cvičení

- C4.1(a)** Kolik fází je přítomno v každém z bodů vyznačených na Obr. 4.23a?
- C4.1(b)** Kolik fází je přítomno v každém z bodů vyznačených na Obr. 4.23b?
- C4.2(a)** Rozdíl chemických potenciálů mezi dvěma oblastmi systému je  $+7,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O kolik se změní Gibbsova energie systému, bude-li  $0,10 \text{ mmol}$  látky přeneseno z jedné oblasti do druhé?
- C4.2(b)** Rozdíl chemických potenciálů mezi dvěma oblastmi systému je  $-8,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . O kolik se změní Gibbsova energie systému, bude-li  $0,15 \text{ mmol}$  látky přeneseno z jedné oblasti do druhé?
- C4.3(a)** Odhadněte rozdíl mezi normální a standardní teplotou tání ledu.
- C4.3(b)** Odhadněte rozdíl mezi normální a standardní teplotou varu vody.
- C4.4(a)** Jaký je maximální počet fází, které mohou být ve vzájemné rovnováze ve dvousložkovém systému?
- C4.4(b)** Jaký je maximální počet fází, které mohou být ve vzájemné rovnováze ve čtyřsložkovém systému?
- C4.5(a)** Voda je ohřáta z  $25 \text{ °C}$  na  $100 \text{ °C}$ . O kolik se změnil její chemický potenciál?
- C4.5(b)** Železo je ohřáto ze  $100 \text{ °C}$  na  $1\,000 \text{ °C}$ . O kolik se změnil jeho chemický potenciál? Předpokládejte, že v celém rozsahu je  $S_m^\circ = 53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  (průměrná hodnota).
- C4.6(a)** O kolik se změní chemický potenciál mědi, změní-li se tlak působící na vzorek ze  $100 \text{ kPa}$  na  $10 \text{ MPa}$ ?
- C4.6(b)** O kolik se změní chemický potenciál benzenu, změní-li se tlak působící na vzorek ze  $100 \text{ kPa}$  na  $10 \text{ MPa}$ ?
- C4.7(a)** Na vzorek vody byl při  $20 \text{ °C}$  vyvinut prostřednictvím pístu tlak. Za běžného tlaku  $100 \text{ kPa}$  je tlak nasycených par vody  $2,34 \text{ kPa}$ . Jaký bude její tlak nasycených par, bude-li tlak na kapalinu  $20 \text{ MPa}$ ?
- C4.7(b)** Na vzorek roztaveného naftalenu byl při  $95 \text{ °C}$  vyvinut prostřednictvím pístu tlak. Za běžného tlaku  $100 \text{ kPa}$  je tlak nasycených par naftalenu  $2,0 \text{ kPa}$  a jeho hustota je  $0,962 \text{ g cm}^{-3}$ . Jaký bude jeho tlak nasycených par, bude-li tlak na kapalinu  $15 \text{ MPa}$ ?
- C4.8(a)** Určitá pevná látka má při  $101,325 \text{ kPa}$  při své normální teplotě tání  $350,75 \text{ K}$  molární objem  $161,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Molární objem kapaliny při tomto tlaku a teplotě je  $163,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Při  $10 \text{ MPa}$  se teplota tání změní na  $351,26 \text{ K}$ . Vypočítejte entalpii a entropii tání této pevné látky.
- C4.8(b)** Určitá pevná látka má při  $101,325 \text{ kPa}$  při své normální teplotě tání  $427,15 \text{ K}$  molární objem  $142,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Molární objem kapaliny při tomto tlaku a teplotě je  $152,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Při  $1,2 \text{ MPa}$  se teplota tání změní na  $429,26 \text{ K}$ . Vypočítejte entalpii a entropii tání této pevné látky.



Obr. 4.23

- C4.9(a)** Tlak nasycených par dichlormethanu při  $24,1 \text{ °C}$  je  $53,3 \text{ kPa}$  a jeho výparná entalpie je  $28,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vypočítejte teplotu, při které je jeho tlak nasycených par  $70,0 \text{ kPa}$ .
- C4.9(b)** Tlak nasycených par látky při  $20,0 \text{ °C}$  je  $58,0 \text{ kPa}$  a její výparná entalpie je  $32,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Vypočítejte teplotu, při které je její tlak nasycených par  $66,0 \text{ kPa}$ .
- C4.10(a)** Bylo zjištěno, že tlak nasycených par kapaliny v teplotním rozsahu od  $200 \text{ K}$  do  $260 \text{ K}$  vystihuje rovnice  $\ln(p/\text{kPa}) = 14,240 - 2\,501,8/(T/\text{K})$ . Jakou má látka výparnou entalpii?
- C4.10(b)** Bylo zjištěno, že tlak nasycených par kapaliny v teplotním rozsahu od  $200 \text{ K}$  do  $260 \text{ K}$  vystihuje rovnice  $\ln(p/\text{kPa}) = 16,346 - 3\,036,8/(T/\text{K})$ . Jakou má látka výparnou entalpii?
- C4.11(a)** Tlak nasycených par benzenu mezi  $10 \text{ °C}$  a  $30 \text{ °C}$  vystihuje rovnice  $\ln(p/\text{kPa}) = 5,945 - 1\,780/(T/\text{K})$ . Vypočítejte (a) výparnou entalpii a (b) normální teplotu varu benzenu.
- C4.11(b)** Tlak nasycených par látky mezi  $15 \text{ °C}$  a  $35 \text{ °C}$  vystihuje rovnice  $\ln(p/\text{kPa}) = 6,735 - 1\,625/(T/\text{K})$ . Vypočítejte (a) výparnou entalpii a (b) normální teplotu varu kapaliny.
- C4.12(a)** Když benzen tuhne při  $5,5 \text{ °C}$ , jeho hustota se mění z  $0,879 \text{ g cm}^{-3}$  na  $0,891 \text{ g cm}^{-3}$ . Jeho entalpie tání je  $10,59 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Odhadněte teplotu tuhnutí benzenu za tlaku  $100 \text{ MPa}$ .
- C4.12(b)** Když určitá látka o molární hmotnosti  $46,1 \text{ g mol}^{-1}$  tuhne při  $-3,65 \text{ °C}$ , její hustota se mění z  $0,789 \text{ g cm}^{-3}$  na  $0,801 \text{ g cm}^{-3}$ . Její entalpie tání je  $8,68 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Odhadněte teplotu tuhnutí kapaliny za tlaku  $100 \text{ MPa}$ .
- C4.13(a)** Sluneční záření dopadající na zemský povrch za poledne v červenci v Los Angeles má hustotu výkonu  $1,2 \text{ kW m}^{-2}$ . Plavecký bazén o ploše  $50 \text{ m}^2$  je vystaven přímému slunci. Jakou maximální rychlostí bude vody ubývat odpařováním? Předpokládejte, že všechna zářivá energie je absorbována.
- C4.13(b)** Uvažujte, že sluneční záření dopadající na zemský povrch za poledne má hustotu výkonu  $0,87 \text{ kW m}^{-2}$ . Jaká je maximální rychlost úbytku vody odpařováním z jezera o ploše  $1,0 \text{ ha}$  ( $1 \text{ ha} = 10^4 \text{ m}^2$ ). Předpokládejte, že všechna zářivá energie je absorbována.
- C4.14(a)** Otevřená nádoba obsahující (a) vodu, (b) benzen, (c) rtuť stojí v laboratoři o rozměrech  $5,0 \text{ m} \times 5,0 \text{ m} \times 3 \text{ m}$  při  $25 \text{ °C}$ . Jakou hmotnost každé látky nalezneme ve vzduchu, nebude-li v laboratoři žádná ventilace? (Tlaky nasycených par jsou (a)  $3,2 \text{ kPa}$ , (b)  $13,1 \text{ kPa}$ , (c)  $0,23 \text{ Pa}$ .)
- C4.14(b)** Za chladného suchého rána, poté co noční mraz pokrýl vše jinovatkou, byla teplota  $-5 \text{ °C}$  a parciální tlak vody v atmosféře poklesl na  $0,30 \text{ kPa}$ . Bude jinovatka sublimovat? Jaký parciální tlak vody by zajistil, aby jinovatka přetrvávala?
- C4.15(a)** Naftalen,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , taje při  $80,2 \text{ °C}$ . Tlak nasycených par kapaliny je  $1,3 \text{ kPa}$  při  $85,8 \text{ °C}$  a  $5,3 \text{ kPa}$  při  $119,3 \text{ °C}$ . Použijte

Clausiovu–Clapeyronovu rovnici a vypočítejte (a) výparnou entalpii, (b) normální teplotu varu a (c) výparnou entropii při normální teplotě varu.

**C4.15(b)** Normální teplota varu hexanu je  $69,0 \text{ °C}$ . Odhadněte (a) jeho výparnou entalpii a (b) jeho tlak nasycených par při  $25 \text{ °C}$  a  $60 \text{ °C}$ .

**C4.16(a)** Vypočítejte teplotu tání ledu za tlaku  $5 \text{ MPa}$ . Předpokládejte, že za těchto podmínek je hustota ledu přibližně  $0,92 \text{ g cm}^{-3}$  a hustota kapalné vody  $1,00 \text{ g cm}^{-3}$ .

**C4.16(b)** Vypočítejte teplotu tání ledu za tlaku  $10 \text{ MPa}$ . Předpokládejte, že za těchto podmínek je hustota ledu přibližně  $0,915 \text{ g cm}^{-3}$  a hustota kapalné vody  $0,998 \text{ g cm}^{-3}$ .

**C4.17(a)** Jaká část výparné entalpie vody se spotřebuje na expanzi její páry?

**C4.17(b)** Jaká část výparné entalpie ethanolu se spotřebuje na expanzi jeho páry?

Problémově orientované úlohy<sup>1)</sup>

## Numerické úlohy

**P4.1** Teplotní závislost tlaku nasycených par pevného oxidu siřičitého lze aproximovat vztahem  $\log(p/\text{kPa}) = 8,5766 - 1\,871,2/(T/\text{K})$  a kapalného oxidu siřičitého vztahem  $\log(p/\text{kPa}) = 6,3036 - 1\,425,7/(T/\text{K})$ . Vypočítejte teplotu a tlak trojného bodu oxidu siřičitého.

**P4.2** Dříve než se zjistilo, že freon-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ) škodí stratosférické ozonové vrstvě, byla tato látka užívána jako hnací médium v nádobkách se spreji pro laky na vlasy apod. Výparná entalpie freonu-12 při jeho normální teplotě varu  $-29,2 \text{ °C}$  je  $20,25 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Odhadněte tlak, který musela nádoba využívající freon-12 vydržet při  $40 \text{ °C}$  (což je teplota, na kterou se nádoba ohřála, stála-li na slunci). Předpokládejte, že v příslušném teplotním intervalu je  $\Delta_{\text{vap}}H$  konstantní a rovná hodnotě při  $-29,2 \text{ °C}$ .

**P4.3** Výparná entalpie určité látky při její normální teplotě varu  $180 \text{ K}$  činí  $14,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  a molární objemy její kapalné a parní fáze při této teplotě jsou  $115 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  resp.  $14,5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . (a) Vypočítejte  $dp/dT$  z Clapeyronovy rovnice a (b) odchylku od této hodnoty (v procentech), použijete-li místo Clapeyronovy rovnice aproximativní Clausiovu–Clapeyronovu rovnici.

**P4.4** Vypočítejte rozdíl směrnice závislosti chemického potenciálu na teplotě mezi oběma stranami (a) normální teploty tuhnutí vody a (b) normální teploty varu vody. (c) O kolik převyšuje chemický potenciál vody podchlazené na  $-5,0 \text{ °C}$  chemický potenciál ledu při stejné teplotě?

**P4.5** Vypočítejte rozdíl směrnice závislosti chemického potenciálu na tlaku mezi oběma stranami (a) normální teploty tuhnutí vody a (b) normální teploty varu vody. Hustoty ledu a vody při  $0 \text{ °C}$  jsou  $0,917 \text{ g cm}^{-3}$  resp.  $1,000 \text{ g cm}^{-3}$  a hustoty vody a vodní páry při  $100 \text{ °C}$  jsou  $0,958 \text{ g cm}^{-3}$  resp.  $0,598 \text{ g dm}^{-3}$ . O kolik převyšuje chemický potenciál vodní páry chemický potenciál kapalné vody při  $121,6 \text{ kPa}$  a  $100 \text{ °C}$ ?

**P4.6** Entalpie tání rtuti je  $2,292 \text{ kJ mol}^{-1}$  a její normální teplota tuhnutí je  $234,3 \text{ K}$ . Změna molárního objemu při tání činí  $+0,517 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Při jaké teplotě lze očekávat tuhnutí spodní části rtuťového sloupce o výšce  $10,0 \text{ m}$ ? Hustota rtuti odpovídající podmínkám je  $13,6 \text{ g cm}^{-3}$ .

**P4.7** Vzorek suchého vzduchu o objemu  $50 \text{ dm}^3$  byl pomalu probubláván  $250 \text{ g}$  vody v tepelně izolované kádince. Byla-li počáteční teplota vody  $25 \text{ °C}$ , vypočítejte její konečnou teplotu. (Počítejte s konstantní hodnotou tlaku nasycených par vody  $3,17 \text{ kPa}$  a konstantní hodnotou její tepelné kapacity  $75,5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Zanedbejte změnu teploty vzduchu a vodní páry považujte za ideální plyn.)

**P4.8** Tlak nasycených par,  $p$ , kyseliny dusičné se mění s teplotou podle tabulky:

$\theta/\text{°C}$	0	20	40	50	70	80	90	100
$p/\text{kPa}$	1,92	6,38	17,7	27,7	62,3	89,3	124,9	170,9

<sup>1)</sup> Úlohy označené symbolem ‡ poskytl Charles Trapp, Carmen Guinta a Marshall Cady.

Určete (a) normální teplotu varu a (b) výparnou entalpii kyseliny dusičné.

**P4.9** Tlak nasycených par ketonu karvonu ( $M = 150,2 \text{ g mol}^{-1}$ ), který je obsažen v mátovém oleji, uvádí následující tabulka:

$\theta/\text{°C}$	57,4	100,4	133,0	157,3	203,5	227,5
$p/\text{Pa}$	133	1 333	5 333	13 332	53 332	101 325

Určete (a) normální teplotu varu a (b) výparnou entalpii karvonu.

**P4.10** Zkonstruuje fázový diagram benzenu v okolí jeho trojného bodu ( $4,8 \text{ kPa}$ ,  $5,50 \text{ °C}$ ) s využitím těchto dat:  $\Delta_{\text{fus}}H = 10,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta_{\text{vap}}H = 30,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\rho(\text{s}) = 0,891 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\rho(\text{l}) = 0,879 \text{ g cm}^{-3}$ .

**P4.11‡** V rámci zkoumání termofyzikálních vlastností toluenu prezentoval R. D. Goodwin (*J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1565) rovnice dvou koexistenčních křivek. Koexistenční křivka pevná fáze–kapalina je dána vztahem

$$p/\text{MPa} = p_3/\text{MPa} + 100 \cdot (5,60 + 11,727x)x,$$

kde  $x = T/T_3 - 1$  a tlak a teplota trojného bodu jsou  $p_3 = 4,362 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  a  $T_3 = 178,15 \text{ K}$ .

Koexistenční křivka kapalina–pára je dána vztahem

$$\ln(p/\text{kPa}) = -5,8128/y + 25,7621 - 11,3908y + 18,6202y^2 - 0,40683y^3 + 9,3276(1-y)^{1,70},$$

kde  $y = T/T_c = T/(593,95 \text{ K})$ . (a) Vyneste koexistenční křivky do grafu. (b) Vypočítejte standardní teplotu tání toluenu. (c) Vypočítejte standardní teplotu varu toluenu. (d) Vypočítejte standardní výparnou entalpii toluenu, je-li dáno, že molární objem kapaliny a páry při normální teplotě varu jsou  $0,12 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  resp.  $30,3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

**P4.12‡** Ve studii tlaku nasycených par chlormethanu A. Bah a N. Dupont-Pavlovsky (*J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 869) prezentovali data pro tlak nasycených par nad pevným chlormethanem za nízkých teplot. Část dat je uvedena v následující tabulce:

$T/\text{K}$	145,94	147,96	149,93	151,94	153,97	154,94
$p/\text{Pa}$	13,07	18,49	25,99	36,76	50,86	59,56

Vypočítejte standardní sublimační entalpii chlormethanu při  $150 \text{ K}$ . (Molární objem páry považujte za rovný molárnímu objemu ideálního plynu a molární objem pevné fáze zanedbejte.)

## Teoretické úlohy

**P4.13** Ukažte, že pro přechod mezi dvěma nestlačitelnými pevnými fázemi je  $\Delta G$  nezávislá na tlaku.

**P4.14** Dokažte, že pro teplotní závislost entropie fázové přeměny platí vztah

$$(d\Delta_{\text{trs}}S/dT)_{\text{sat}} = \Delta_{\text{trs}}C_p/T - (d\Delta_{\text{trs}}V/dT)_p(\Delta_{\text{trs}}H/T)/\Delta_{\text{trs}}V$$

Ukažte dále, že pro přeměnu mezi kondenzovanou a plynnou fází, přechází tento vztah za předpokladů Clausiovu–Clapeyronovy rovnice na

$$(d\Delta_{\text{trs}}S/dT)_{\text{sat}} = \Delta_{\text{trs}}C_p/T - \Delta_{\text{trs}}H/T^2$$